



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Физико-
технологический
институт

В. С. СЕМЕНИЩЕВ

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Лабораторный практикум

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. С. Семенищев

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Лабораторный практикум
для студентов (бакалавриат),
обучающихся по направлению
240100 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 539.16:504.5(076.5)
ББК 22.383я73-5+20.1я73-5
С30

Составитель *В. С. Семенищев*

Рецензенты:

Ремез В. П., д-р техн. наук, Заслуженный изобретатель России, директор НПО «Эксорб»

Поляков Е. В., д-р хим. наук, ст. науч. сотр., зам. директора ИХТТ УрО РАН

С30 Радиоактивность окружающей среды : лабораторный практикум / сост. В. С. Семенищев. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 68 с.

ISBN 978-5-7996-1705-9

Лабораторный практикум предназначен для студентов физико-технологического института, изучающих дисциплину «Радиоактивность окружающей среды» и преподавателей, ведущих данный курс. В издании описаны общие подходы к радиохимическому анализу природных проб, а также приведены содержание и подробное описание лабораторных работ. В результате выполнения лабораторных работ студенты приобретают навыки работы с радиометрической и спектрометрической аппаратурой, а также определения природных и техногенных радионуклидов в объектах окружающей среды.

УДК 539.16:504.5(076.5)
ББК 22.383я73-5+20.1я73-5

Учебное издание

Радиоактивность окружающей среды

Составитель
Семенищев Владимир Сергеевич

Подписано в печать 01.03.2016. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Плоская печать.
Гарнитура Newton. Уч.-изд. л. 3,3. Усл. печ. л. 4,0. Тираж 50 экз. Заказ 15

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06. E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1705-9

© Уральский федеральный
университет, 2016

Содержание

Введение	4
1. Общие подходы к радиохимическому анализу	5
1.1. Общие принципы пробоотбора и пробоподготовки	9
1.2. Носители и трассеры в радиохимическом анализе	11
1.3. Методы неселективного концентрирования радионуклидов	13
1.4. Методы селективного концентрирования и выделения радионуклидов в схемах радиохимического анализа	15
Лабораторная работа № 1	18
Определение ^{222}Rn и продуктов его распада в питьевой воде	18
Лабораторная работа № 2	
Определение массового содержания и удельной активности калия в объектах окружающей среды	25
Лабораторная работа № 3	
Радиохимический анализ ^{210}Pb в питьевой воде	34
Лабораторная работа № 4	
Определение класса строительных материалов по содержанию радионуклидов методом гамма-спектрометрии	45
Лабораторная работа № 5	
Определение изотопного состава урана методом альфа-спектрометрии	54
Список литературы	67

Введение

Еще всего три — четыре десятилетия назад контроль радиационного фактора однозначно предполагал преимущественно контроль техногенных радионуклидов и источников ионизирующего излучения. Согласно рекомендациям Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ) [1] предполагается одинаковый подход к нормированию техногенных и природных радионуклидов. В частности, это выражается в повышенном интересе к контролю и нормированию таких радиотоксичных природных изотопов, как ^{222}Rn , $^{226,228}\text{Ra}$, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{232}Th , ^{227}Ac , ^{238}U и т. д. Лабораторный практикум по курсу «Радиоактивность окружающей среды» отвечает в первую очередь на вопросы, связанные с определением природных радионуклидов в реальных объектах окружающей среды. Все лабораторные работы основаны на измерениях естественных уровней активности природных радионуклидов в природных объектах.

1. Общие подходы к радиохимическому анализу

Естественная миграция природных радионуклидов и техногенное рассеяние природных и искусственных радионуклидов вследствие штатной деятельности предприятий ядерного топливного и радиационных аварий, деятельности предприятий металлургической, химической и горнодобывающей отраслей промышленности, традиционно не относящихся к радиационноопасным, приводят к попаданию радионуклидов в природные воды и почву. Определение естественных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды является неотъемлемой частью радиоэкологического мониторинга. Большое значение радиоэкологический мониторинг имеет для своевременного принятия решений и снижения радиационной нагрузки на человека за счет внутреннего облучения, связанного с попаданием и накоплением радионуклидов в организме человека. Другой задачей радиоэкологического мониторинга является получение информации для моделирования миграции радионуклидов с целью прогнозирования динамики радиоэкологической обстановки на радиоактивно-загрязненных территориях. В современных условиях, а особенно в условиях чрезвычайных ситуаций, радиоэкологический мониторинг должен осуществляться в кратчайшие сроки, с сохранением при этом высокой точности и достоверности результатов расчетов. При проведении мониторинга возникает необходимость не только оценки общей α - и β -активности объекта, но и определения активности отдельных радионуклидов.

Для идентификации и количественного определения радионуклидов используют следующие методы:

1. Определение активности радионуклида по типу и энергии излучения. При проведении радиоэкологического мониторинга некоторые радионуклиды можно определять прямым способом или с помощью методов, требующих минимальной предварительной подготовки проб, таких как γ -спектрометрия. Гамма-спектрометрия позволяет одновременно и независимо регистрировать индивидуальное излучение различных радионуклидов, операции их предварительного разделения становятся излишними. В ряде случаев предварительная подготовка пробы может не требоваться вовсе. При определении радиоактивности источника необходимо учесть геометрию и плотность пробы, а также вклад фона и других γ -излучателей в пик полного поглощения анализируемого радионуклида. Существенно более сложный характер носят задачи, связанные с определением радионуклидов, являющихся «чистыми» α - или β -излучателями, или когда по объективным причинам не могут быть использованы гамма-спектрометры высокого разрешения. Если удельная активность интересующего нас радионуклида очень низка, или он испускает излучение, обладающее малой проникающей способностью (α -излучение), то становятся необходимыми операции предварительного концентрирования и радиохимического выделения. Интересующий нас радионуклид нужно выделить из пробы с определенным химическим выходом и в форме, подходящей для измерения ядерного излучения. Так операции индивидуального выделения остаются необходимыми при определении одного из биологически опасных радионуклидов ^{90}Sr (100 % β -излучатель).

При определении α -излучающих радионуклидов обязательным условием является приготовление тонкослойных источников для измерения интенсивности α -излучения, и, что более важно, для α -спектрометрического анализа. При этом в случае

толстых проб α -спектрометры не позволяют надежно идентифицировать радионуклиды вследствие самопоглощения и рассеяния α -излучения в образце. В качестве примера на рис. 1 приведены α -спектры различных источников из природного урана; видно, что с увеличением толщины источника качество получаемых спектров резко падает, и идентификация изотопов становится невозможной.

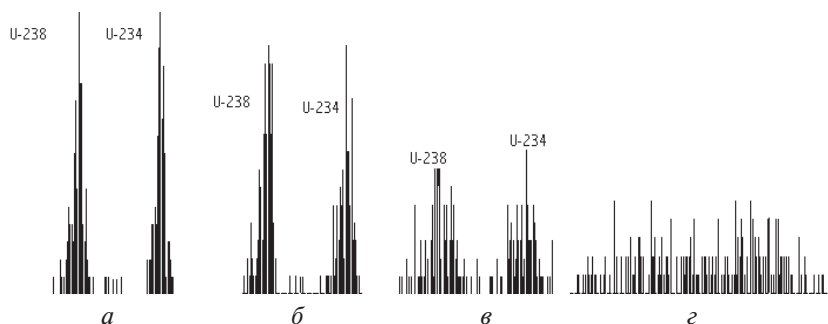


Рис. 1. α -спектры источников из природного урана, приготовленных электроосаждением из проб с различным содержанием:
а) < 2 мг; б) 15 мг; в) 75 мг; г) 150 мг

Избежать проблем, связанных с приготовлением тонкослойных α - и β -источников для измерения можно путем использования жидкосцинтилляционных спектрометров, однако стоимость их высока, и имеются такие спектрометры далеко не во всех лабораториях, занимающихся рутинным радиохимическим анализом. Тем не менее, независимо от типа используемой спектрометрической аппаратуры необходимо химически разделить радионуклиды с перекрывающимися по энергии пиками α -излучения, такие как ^{241}Am и ^{238}Pu или ^{237}Np и ^{234}U .

При выборе схемы радиохимического анализа также следует учитывать схему распада определяемого радионуклида. В ряде случаев гораздо удобнее проводить определение не самого ра-

дионуклида, а дочернего радиоактивного продукта его распада. Так, например, анализ чистого β -излучателя ^{137}Cs удобнее всего осуществлять по γ -излучению дочернего $^{137\text{m}}\text{Ba}$; анализ низкоэнергетичного β -излучателя ^{90}Sr можно проводить, измеряя жесткое β -излучение равновесного с ним ^{90}Y ; измерять активность ^{210}Pb можно по динамике накопления дочернего ^{210}Bi .

2. Определение массы радионуклида с помощью физико-химических методов анализа.

Данный вариант оправдан для определения долгоживущих радионуклидов, таких как ^{238}U ($4,47 \cdot 10^9$ лет), ^{232}Th ($1,4 \cdot 10^{10}$ лет), ^{99}Tc ($2,1 \cdot 10^5$ лет), ^{129}I ($1,61 \cdot 10^7$ лет) и др. [2, 3]. При этом определение массы радионуклидов осуществляют с помощью масс-спектрометрии, позволяющей измерять концентрации отдельных изотопов с весьма низкими пределами обнаружения. В таком случае основная цель подготовки пробы к анализу — это максимальное концентрирование пробы и удаление только ограниченного числа мешающих элементов. Например, в случае масс-спектрометрического определения долгоживущих изотопов основное внимание уделяется удалению изобарических помех (например, ^{126}Te мешает масс-спектрометрическому определению ^{126}Sn , а в случае измерения ^{226}Ra на ИСП-МС может происходить изобарическое наложение суммы ^{88}Sr и ^{138}Ba [4]).

Таким образом, к основным этапам определения радионуклидов в объектах окружающей среды относятся: отбор представительной пробы, пробоподготовка, концентрирование или выделение радионуклида в чистом виде, приготовление источника для измерения, анализ радиоактивности источника излучения. Типичная обобщенная схема радиохимического анализа объектов окружающей среды представлена на рис. 2.

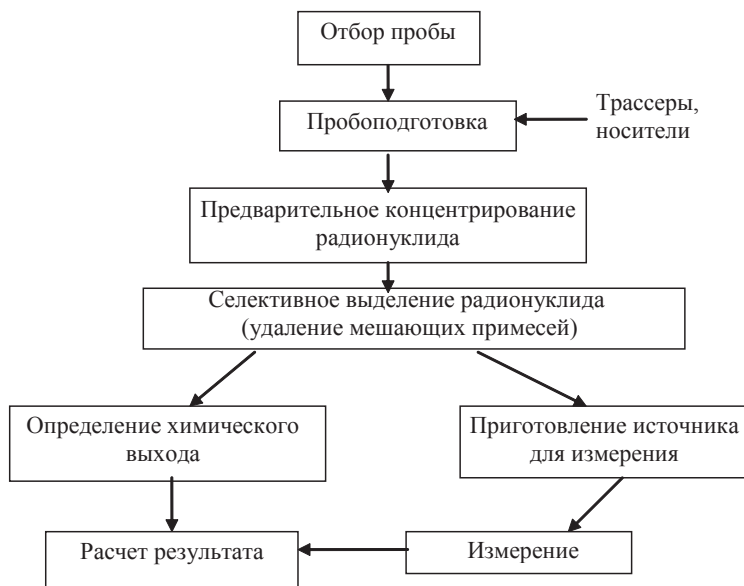


Рис. 2. Общая схема радиохимического анализа

1.1. Общие принципы пробоотбора и пробоподготовки

Для радионуклидов в окружающей среде характерна существенная неравномерность распределения. От правильного и аккуратного пробоотбора будет зависеть результат анализа. Отбор проб может стать источником серьезных ошибок, особенно когда это касается анализа объектов окружающей среды. Количество проб, отбираемых для анализа, всегда ограничено. В связи с этим при планировании и осуществлении пробоотбора особое внимание уделяется получению представительной пробы, в которой содержание анализируемого компонента соответствует его среднему содержанию в исследуемом объекте окружающей среды

За этапом отбора пробы идет этап ее подготовки и хранения до проведения определений. При хранении проб (особенно это касается проб воды и биологических материалов) могут происходить нежелательные изменения, в дальнейшем искажающие результат определений. Могут произойти изменение активностей воды за счет сорбции радионуклидов стенками посуды, потеря за счет комплексо- и коллоидообразования, выпадения в осадок (соосаждение с гидроокисью железа), биологические реакции. Исключить полностью влияние этих процессов невозможно, но существуют приемы, позволяющие свести их к минимуму.

Для консервации пробы воды ее закисляют азотной кислотой до $\text{pH} = 2$, чтобы избежать сорбции аналита стенками пробоотборника. В случае необходимости консервация может проводиться на месте отбора пробы. Для водных проб предварительная подготовка может включать кипячение пробы для разрушения гидроксидных и карбонатных комплексов и коллоидов, с которыми может быть связан аналит, а также фильтрацию через широкопористый фильтр для удаления твердых частиц осадков и органических фрагментов, которые могут содержать повышенные концентрации анализируемого радионуклида.

Пробы биологических материалов должны быть проанализированы по возможности быстро. В течение нескольких дней допускается их хранение в холодильнике при 4°C . В отдельных случаях в пробы биологических материалов добавляют химические консерванты (формалин, спирт), позволяющие увеличить длительность хранения [5]. Консервант выбирают так, чтобы он не мешал последующему анализу. Для биологических материалов очень важна гомогенизация пробы. Растительные материалы нарезают, измельчают и усредняют. Образцы животных материалов (мяса, рыбы и т. п.) разрезают и размалывают. Затем растительные и животные пробы сушат в сушильном шкафу при $100\text{--}120^\circ\text{C}$, сухие пробы переносят в фарфоровые чашки и обугливают на электроплите или под инфракрасной лампой,

после чего озоляют в фарфоровых тиглях при $T = 600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время озоления зависит от величины навески. Сухая минерализация (озоление) позволяет удалить из образцов органические компоненты. В случае радиохимического анализа биологических жидкостей, содержащих значительное количество органического материала, требуется также окисление органики путем кипячения пробы в присутствии азотной кислоты и пероксида водорода («мокрое озоление»).

Подготовка проб почвы заключается в удалении крупных включений (камни, корни и т. д.), измельчении пробы, озолении для окисления органической составляющей и последующем выщелачивании радионуклида с целью его перевода в раствор. Озоление проводят при температуре прокаливания $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более низкая температура озоления может оказаться недостаточной для надежного окисления органического материала. При большей температуре — возможны потери радионуклида за счет испарения (характерно для относительно летучих радионуклидов, таких как изотопы цезия или рутения) или за счет перехода радионуклида в трудновыщелачиваемую форму (например, переход плутония в химически стойкий диоксид PuO_2 [6]). Выщелачивание почвенных проб обычно осуществляют азотной или соляной кислотой, либо царской водкой; при наличии в пробе «горячих частиц» (компонентов облученного ядерного топлива с высокой удельной активностью) для вскрытия применяют плавиковую кислоту [7].

1.2. Носители и трассеры в радиохимическом анализе

При анализе объектов окружающей среды анализируемый радионуклид содержится в пробе в микроколичествах. Например, концентрация ^{210}Pb в воде при его активности $0,1\text{ Бк/л}$ составляет всего $6 \cdot 10^{-15}\text{ г/л}$. Поведение микроколичеств вещества

может существенно отличаться от поведения этого химического элемента, присутствующего в макроколичествах. Значительная доля анализируемого радионуклида может быть потеряна за счет сорбции стенками посуды, связывания с несорбируемыми коллоидными частицами, в этом случае невозможно эффективное осуществление процедур концентрирования и разделения. Для того чтобы этого избежать, в пробу на начальном этапе анализа добавляют *носитель*. В качестве носителя могут быть использованы изотопы того же самого химического элемента (*изотопный носитель*), например стабильный стронций при определении ^{90}Sr . Если химический элемент, к которому относится определяемый радионуклид, не имеет стабильных изотопов, то используют *неизотопный носитель*. В качестве неизотопных носителей применяют *специфические носители* (смесь изотопов химических аналогов элемента) или *неспецифические носители* (коллекторы для выделения группы радионуклидов). Например, в качестве специфических носителей используют барий для ^{226}Ra , церий или лантан для ^{241}Am , теллур для ^{210}Po . Неспецифические носители — гидроксиды многовалентных металлов, фосфаты и карбонаты трехвалентного железа, гидроксид марганца и др. По выходу добавленного носителя определяют выход радионуклида в радиохимическом анализе. При добавлении носителя следует учитывать, что его избыток в дальнейшем может сделать невозможным получение качественного тонкослойного источника излучения.

Трассеры — радионуклиды, применяемые в радиохимическом анализе для определения выхода анализируемого радионуклида. Для учета возможных потерь анализируемого радионуклида в ходе радиохимического анализа требуется определение величины его химического выхода, т. е. отношения количества анализируемого радионуклида, выделенного в конечный концентрат, к его количеству в исходной пробе. Химический выход определяют путем внесения в пробу известного количества другого радиоактивного изотопа того же элемента (трассера)

и дальнейшего измерения количества трассера в конечном концентрате. Трассер следует подбирать таким образом, чтобы его излучение не мешало при определении анализируемого радионуклида. Для этой цели хорошо подходят изотопы, имеющие другой тип излучения по сравнению с излучением анализируемого радионуклида, либо короткоживущие изотопы. Кроме того, возможен вариант использования стабильного носителя в качестве трассера. В табл. 1 приведены некоторые примеры трассеров.

Таблица 1

Трассеры, применяемые для определения химического выхода различных радионуклидов

Определяемый радионуклид	Трассер
Sr-90 (бета)	Sr-85 (К. 3., измерение на гамма-спектрометре)
Sr-90 (бета)	Стабильный стронций (ИСП-МС или пламенная фотометрия)
Np-237 ($2,1 \cdot 10^6$ лет)	Np-239 (2,36 сут)
U-234	U-236 (другая энергия альфа-излучения)
Pb-210 (бета)	Pb-212 (измерение на гамма-спектрометре)

1.3. Методы неселективного концентрирования радионуклидов

Одной из характерных особенностей радиохимического анализа объектов окружающей среды является необходимость определения низких уровней активности радионуклидов. Для достижения как можно меньших значений минимальной определяемой активности обычно увеличивают объем или массу анализируемой пробы. Поскольку выполнение операций по химическому выделению анализируемого радионуклида в чистом виде из большого объема пробы влечет увеличение расхода реагентов, образования отходов и затрат времени и труда, представляется оправданным предварительное неселективное концентрирова-

ние анализируемого радионуклида и части примесей в минимальный объем. Методы предварительного концентрирования основаны на соосаждении анализируемого радионуклида с труднорастворимыми соединениями, либо на сорбции неселективными ионообменниками. Для неселективного концентрирования радионуклидов из водных проб применяются органические катиониты на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Соосаждение — это процесс совместного осаждения микрокомпонента (анализируемого радионуклида) с фазой макрокомпонента за счет изоморфной сокристаллизации либо адсорбции микрокомпонента на поверхности осадка, при котором микрокомпонент не образует собственной фазы. В начале развития техник радиохимического анализа методы соосаждения часто практиковались и для селективного выделения радионуклидов, однако в настоящее время они практически полностью вытеснены сорбционными и экстракционными методами и применяются в основном для предварительного концентрирования. При соосаждении достаточно эффективно решаются задачи группового концентрирования, но в большинстве случаев теряется информация о формах нахождения целевых компонентов в анализируемых объектах. При соосаждении в качестве носителей чаще всего применяют такие соединения, которые в дальнейшем не мешают определению или легко удаляются. В качестве неселективных коллекторов чаще всего применяют гидроксиды, оксиды, фосфаты и некоторые другие соли многовалентных металлов. В табл. 2 приведены типичные неселективные коллекторы и области их применения.

Наиболее трудоемкая и длительная операция на стадии концентрирования путем соосаждения — это количественное отделение образовавшегося осадка от раствора. Для ускорения и упрощения этой операции применяют отстаивание и декантацию верхней части раствора, фильтрацию под вакуумом или фильтрацию полученного раствора путем пропускания через фильтрующую насадку.

Таблица 2

Неселективные коллекторы для соосаждения радионуклидов

Коллектор	Соосаждаемый радионуклид
$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Mn}(\text{OH})_4$	Тяжелые металлы, актиноиды, ^{33}P , ^{210}Pb
BaSO_4	$^{226}, ^{228}\text{Ra}$, ^{210}Pb
CaC_2O_4	^{90}Sr
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	^{90}Sr , $^{226}, ^{228}\text{Ra}$, ^{210}Pb , U (VI) , Th
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$^{137}, ^{134}\text{Cs}$
LaF_3	Актиноиды (III, IV)
MnO_2	$^{226}, ^{228}\text{Ra}$

1.4. Методы селективного концентрирования и выделения радионуклидов в схемах радиохимического анализа

В современном радиохимическом анализе на первый план выходят задачи поиска методов экспрессного селективного выделения радионуклидов. Интенсивное развитие теории и техники методов выделения радиоактивных элементов, основанных на процессах межфазного распределения вещества, привело к тому, что сейчас именно они занимают главное место в химической стадии анализа. Наиболее часто в радиохимическом анализе для селективного выделения радионуклидов используют тонкослойные и тонкопленочные сорбенты, а также экстракционно-хроматографические смолы.

Тонкослойные и тонкопленочные сорбенты получают методами нанесения на различные носители пленок и слоев труднорастворимых химических соединений, селективных к тем или иным радионуклидам. В качестве носителей могут быть использованы как инертные (целлюлоза, пластик, стекло), так и сорбционно-активные (силикагель, диоксид титана, цеолиты) материалы в виде гранул или дисков. Применение селективных сорбентов позволяет организовать не только высокоскоростное

концентрирование радионуклидов из больших объемов природных вод, но и эффективное их разделение непосредственно на стадии сорбции, что позволяет существенно упростить и ускорить радиохимический анализ. Одним из важнейших моментов при использовании сорбционных процессов является возможность создания условий, гарантирующих полноту выделения радионуклидов, тем самым исключается необходимость в определении «химического выхода» в процессе выделения радионуклидов. В табл. 3 представлены области применений типичных селективных сорбирующих материалов, используемых в радиохимическом анализе в виде тонкослойных сорбентов.

Таблица 3

Селективные труднорастворимые соединения, используемые в виде тонкослойных сорбентов для выделения радионуклидов

Соединение	Радионуклид	Соединение	Радионуклид
Сульфид кадмия	^{106}Ru	Ферроцианид железа-калия	$^{137}, ^{134}\text{Cs}$
Сульфид меди	^{212}Pb	Фосфат железа	^{90}Sr
Сульфид цинка	^{60}Co	Диоксид марганца	$^{226}, ^{228}\text{Ra}$
Сульфат бария	^{133}Ba	Гидроксид титана	$^{91}\text{Y}, ^{144}\text{Ce}, ^{59}\text{Fe}, ^{238}\text{U}$

Экстракционно-хроматографические смолы (ЭХС) представляют собой органический экстрагент, нанесенный на пористый инертный носитель. ЭХС удачно сочетают в себе селективность, высокую емкость и быструю кинетику, характерные для жидких экстрагентов, с простотой и удобством ионообменной хроматографии. Широкий выбор доступных селективных материалов позволяет не только осуществить очень быстрые методы выделения, разделения и количественного определения радионуклидов в образцах с высоким содержанием материала матрицы, но также и разработать методы анализа нескольких элементов в одной пробе с помощью комбинирования нескольких различных смол. По сравнению с тонкослойными сорбентами

некоторым неудобством ЭХС является то, что большинство из них извлекает радионуклиды из сильноокислых сред, поэтому ЭХС, как правило, нельзя использовать для прямого выделения радионуклида из пробы воды. Большинство аналитических методик, основанных на использовании ЭХС, включают в себя операции предварительного концентрирования и конверсии кислотности перед селективным выделением радионуклида. В табл. 4 представлены области применения различных экстрагентов, коммерчески доступных в виде ЭХС.

Таблица 4

Экстрагенты, коммерчески доступные в виде ЭХС

Экстрагент	Радионуклид
<i>Нейтральные экстрагенты</i>	
Октил (фенил)-N, N-диизобутилкарбамоил-метилфосфиноксид (CMPO)	Лантаноиды, Y
Дипентил пентилфосфонат (DP [PP])	Нитратные комплексы U (VI), Th (IV), Np (IV), Pu (IV)
N, N, N', N'-тетра-н-октилдигликоламид N, N, N', N'-тетра-цис-2-этилгексилдигли- коламид	Am (III)
Трибутилфосфат (ТБФ)	U (VI), Pu (IV), ¹²⁶ Sn
<i>Кислотные экстрагенты</i>	
Ди-2-этилгексилметандифосфоновая кислота (H ₂ DEH [MDP])	Am (III), Np (IV), U (VI)
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2ЭГФК)	²²⁶ Ra, легкие РЗЭ
<i>Основные экстрагенты</i>	
Aliquat ^R 336 (четвертичная аммониевая соль)	Pu (IV), Th (IV), Np (IV), Tc (VII)
Alamine ^R 336 (смесь аминов (C ₈ H ₁₇) ₃ N, (C ₁₀ H ₂₁) (C ₈ H ₁₇) ₂ N, (C ₁₀ H ₂₁) ₂ (C ₈ H ₁₇)N и (C ₁₀ H ₂₁)N)	Pu (IV), Tc (VII)
<i>Краун-эфиры</i>	
4,4' (5')-ди-трет-бутилциклогексил- 18-краун-6	⁹⁰ Sr, ²¹⁰ Pb
calix [4]-bis-crown-6	¹³⁷ Cs

Лабораторная работа № 1

Определение ^{222}Rn и продуктов его распада в питьевой воде

Теоретическая часть

В связи с постоянно возрастающей антропогенной нагрузкой на биосферу в целом и водные ресурсы в частности, качество воды, используемой населением для бытового и питьевого водоснабжения, становится все более низким. Наиболее сильно подвержены загрязнению поверхностные воды (реки, озера и т. д.), которые используются в качестве первичных источников централизованного водоснабжения. Так, по данным Государственного доклада о состоянии окружающей среды в Свердловской области [8], качество воды бассейнов наиболее крупных рек Свердловской области (Исеть, Пышма, Тура, Тавда, Чусовая, Уфа) по значению удельного комбинаторного индекса загрязненности воды варьирует в подавляющем большинстве случаев от класса 4А («грязная») до класса 4Г («очень грязная»). Из-за низкого качества воды централизованных источников водоснабжения в большинстве населенных пунктов значительная часть жителей использует альтернативные источники питьевой воды. Наиболее популярными из них являются покупка бутилированной воды (как правило, это либо очищенная и кондиционированная вода центра-

лизованного источника водоснабжения, либо подземная вода из скважин и родников) и самостоятельный отбор воды подземных горизонтов из скважин и родников. При этом широко распространено мнение, что подземная вода является априори чистой и не содержит каких-либо загрязнителей. Между тем, любая подземная вода, просачиваясь через горные породы, неизбежно насыщается содержащимися в них химическими элементами и в итоге является носителем как химических (в основном алюминий и железо), так и радиоактивных естественных поллютантов. Среди радионуклидов природного происхождения, часто содержащихся в природных водах, наибольший вклад в дозовую нагрузку населения вносят члены естественных радиоактивных семейств урана и тория, в первую очередь ^{222}Rn и в меньшей степени ^{226}Ra . К примеру, вклад от радона в среднюю годовую дозу облучения населения в Свердловской области составляет 75–80 %, в то время как вклад техногенного облучения не более 0,01 %. Усугубляет ситуацию наличие на Урале значительного количества так называемых «радоновых аномалий» — мест с повышенным содержанием радона в воде и воздухе, связанных с присутствием горных пород с повышенным содержанием урана.

В целом по Уральскому региону около 10 % заселенных районов можно отнести к радоноопасным территориям. ^{222}Rn и его дочерних продуктов распада (ДПР) формируют высокую дозу облучения населения Урала от естественных источников радиации. Установлено, что за счет ДПР Th формируется около 30 % общей дозы ингаляционного облучения. Расчеты показывают, что среднегодовая эффективная доза облучения населения Свердловской области от поступления ДПР Th (около 1 мЗв/год), что превышает среднемировую дозу (0,07 мЗв/год). В Свердловской области можно выделить несколько радоноопасных территорий [9]:

— Южнее г. Н. Тагила в районе поселков Левиха и Черноисточинка имеется участок с содержанием радона 170–220 кБк/м³.

Приблизительно такое же радоновыделение наблюдается южнее г. Невьянска в районе поселков Нейворудянка, Б. Тагил, Верх-Нейвинский.

— Мощное радоновое поле наблюдается в направлении на северо-северо-запад от г. Реж (п. Липовское, Нейво-Шайтанский, Асбестовский, Зыряновский), где среднее содержание почвенного радона составляет в среднем от 350 до 580 кБк/м³ при максимальной концентрации до 5000 кБк/м³. Радоновые воды этого района используются для лечения больных в санатории «Липовка».

— Достаточно интенсивные радоновые поля (200–350 кБк/м³) наблюдаются в районе г. Михайловск (Н. Серги, Атиг), п. Покровское (Каменский район) и особенно в Сысертском районе. Около г. Сысерть установлена рекордная для Свердловской области концентрация почвенного радона — 7700 кБк/м³.

— На западных, северо- и юго-западных окраинах г. Екатеринбурга наблюдается повышенное (до 120–150 кБк/м³) содержание почвенного радона.

Основной вред для здоровья от радона связан не столько с самим радоном (он не участвует в процессах метаболизма), сколько с его ДПР: при попадании в легкие в составе аэрозолей они задерживаются и вызывают локальное облучение легочной ткани, что может привести к возникновению рака легких. Первые сведения о радоновом раке легких появились еще в XVI веке в трудах средневековых медиков Т. Парацельса и Г. Агриколы в виде упоминания о загадочной «горной болезни» у горняков, работавших в рудниках, где позже стали добывать уран и радий. Данное заболевание было идентифицировано как рак легких еще в 1879 году, т. е. до открытия радиоактивности [10]. Результаты современных исследований показывают, что радон является второй по распространенности причиной рака легких после курения, что в абсолютном выражении составляет порядка 15 000 смертельных случаев в год по всему миру.

Согласно НРБ-99/2009 [11], уровень вмешательства для ^{222}Rn в питьевой воде составляет 60 Бк/кг. Определение удельной активности ^{222}Rn в питьевой воде из подземных источников является обязательным. Критическим путем облучения людей за счет ^{222}Rn , содержащегося в питьевой воде, является переход радона в воздух помещения и последующее ингаляционное поступление дочерних продуктов радона в организм.

Измерение радона возможно по его собственному альфа-излучению, однако на практике применяется метод его определения по излучению равновесных короткоживущих ДПР: ^{218}Po , ^{218}At , ^{214}Pb и ^{214}Bi . В случае проб большого объема удобнее всего измерять гамма-излучение дочерних ^{214}Pb и ^{214}Bi . В таблице 5 приведены наиболее интенсивные гамма-линии продуктов распада ^{222}Rn .

Таблица 5

Гамма-линии продуктов распада ^{222}Rn , с выходом гамма-квантов $> 3\%$ [12]

Энергия, кэВ	Выход γ -квантов, %	Изотоп	Энергия, кэВ	Выход γ -квантов, %	Изотоп
46,5	4,25	^{210}Pb	609,3	44,8	^{214}Bi
74,8	5,9	^{214}Pb	768,4	4,8	^{214}Bi
77,1	9,9	^{214}Pb	1120,3	14,8	^{214}Bi
87,3	4,41	^{214}Pb	1238,1	5,86	^{214}Bi
424,0	7,5	^{214}Pb	1377,7	3,92	^{214}Bi
295,2	18,5	^{214}Pb	1764,5	15,36	^{214}Bi
351,9	35,8	^{214}Pb	2204,2	4,86	^{214}Bi

Очевидно, что более подходящими будут линии с наибольшим выходом, т. е. 295, 352 и 609 кэВ. Кроме того, следует учитывать зависимость эффективности регистрации от энергии гамма-квантов (например, пик 352 кэВ с выходом 35,8 % будет заметно больше, чем пик 609 кэВ с выходом 44,8 %), а также вклад фона в данном энергетическом диапазоне. Для сцинтилляционных детекторов лучше всего определять активность радона по пику 609 кэВ.

Геометрией измерения называется взаимное расположение в пространстве источника конкретной формы и детектора. Обычно в качестве стандартных используются точечная геометрия, геометрия Дента и геометрия Маринелли. Геометрия Маринелли реализуется с помощью специального сосуда, емкостью 1 или 0,5 л с формой, представленной на рис. 3. Сосуд устанавливается на детектор, окружая его практически со всех сторон. При этом эффективность регистрации оказывается достаточно высокой при максимальном объеме пробы по сравнению с остальными геометриями.

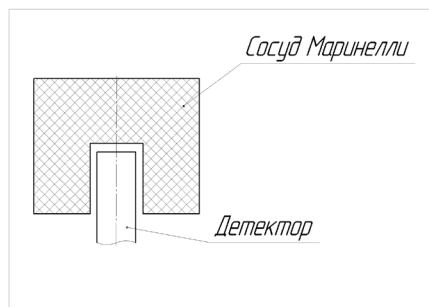


Рис. 3. Геометрия Маринелли

Экспериментальная часть

Целью лабораторной работы является определение удельной активности ^{222}Rn в пробе питьевой воды из родника и установление соответствия удельной активности этой воды требованиям санитарно-гигиенических нормативов.

Для анализа пробы воды объемом не менее 1 л отбирают в герметичные емкости, после чего выдерживают в течение 1–2 суток для установления радиоактивного равновесия между радоном и его короткоживущими дочерними радионуклидами (^{218}Po , ^{218}At , ^{214}Pb и ^{214}Bi). Измерение проводят на сцин-

тиллиационном гамма-спектрометре Атомтех-1315 АТ по линии 609 кэВ (^{214}Bi).

Методика измерения

1. Залить 1 л исследуемой воды в сосуд Маринелли. **Аккуратно** поставить пробу в гамма-спектрометр.

2. Измерить пробу в течение 2000—3000 с. С помощью функции *спектрометрической обработки спектра* определить скорость счета в пике 609 кэВ (^{214}Bi).

3. По окончании измерения **аккуратно** извлечь пробу из спектрометра и вылить воду в раковину. Промыть сосуд Маринелли водопроводной, а затем дистиллированной водой и оставить его сушиться.

4. В программе спектрометра SPTR (путь: «Калибровка» — «Эффективность...») найти эффективность регистрации гамма-излучения для 609 кэВ в геометрии Маринелли (1 л). По полученным данным рассчитать активность ^{222}Rn .

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие обязательные данные:

1. Гамма-спектр измеренной пробы питьевой воды (можно воспользоваться операцией Print Screen). Значение скорости счета ^{214}Bi в пике 609 кэВ.

2. Расчет степени радиоактивного равновесия в системе ^{222}Rn — ^{214}Pb — ^{214}Bi на момент измерения.

3. Расчет активности радона в воде на момент измерения и на момент отбора пробы (точное время отбора пробы спросить у преподавателя).

4. Вывод о допустимости использования измеренной воды в качестве питьевой. Оценка дозовой нагрузки при потреблении данной воды.

5. Возможные меры для снижения активности радона в домашних условиях.

Вопросы к коллоквиуму

1. Будет ли наблюдаться вековое равновесие между ^{222}Rn и его короткоживущими ДПР, если радонсодержащую воду выдержать в закрытой таре в течение 3 суток? Каково должно быть минимальное время выдержки воды для установления радиоактивного равновесия?

2. Согласно НРБ-99/2009 уровень вмешательства для альфа-излучателей в питьевой воде при неизвестном радионуклидном составе принят равным 0,2 Бк/л, тогда как для ^{222}Rn он составляет 60 Бк/л, т. е. в 300 раз больше. С чем это связано?

3. Можно ли определять радон в воде по его собственному альфа-излучению? По дочерним изотопам ^{218}Po и ^{218}At ? По накопленному ^{210}Pb ? По стабильному свинцу, накопившемуся в результате распада радона? Ответы аргументировать расчетами.

4. Среди гамма-линий ^{214}Bi есть линии 1120,3 кэВ (выход 14,8 %) и 1764,5 кэВ (выход 15,36 %). Какая из этих линий была бы более удобна для определения радона и почему?

5. Насколько правомерно использовать ^{137}Cs (661 кэВ) для определения эффективности регистрации для ^{214}Bi (609 кэВ)? Завышен или занижен будет конечный результат?

6. Эффективность регистрации ^{137}Cs для геометрии Маринелли составляет примерно 1,5 %, а для точечной геометрии — примерно 5 %. Какой смысл использовать для измерения геометрию Маринелли, если она обеспечивает меньшую эффективность регистрации?

7. Какие меры могут быть приняты для снижения удельной активности радона в питьевой воде? Достоинства и недостатки различных схем, применяемых для снижения активности радона в питьевой воде.

Лабораторная работа № 2

Определение массового содержания и удельной активности калия в объектах окружающей среды

Теоретическая часть

Кларк калия в литосфере составляет 2,5 %, в основном калий присутствует в кислых магматических породах, где его среднее содержание составляет 3,34 %. Близость ионных радиусов Ba, Sr, Rb, Tl и Pb делает эти элементы наиболее характерными изоморфными примесями в калиевых минералах. Изоморфизм с натрием возможен только при высокой температуре. Известно 109 собственных минералов калия, из которых примерно $\frac{3}{4}$ образуются в гипергенных условиях [13].

В отличие от натрия и магния, водная миграция калия существенно затруднена в большинстве природных ландшафтов. Так, несмотря на то, что кларки калия и натрия практически равны, средняя концентрация калия в природных водах составляет 1–10 % от концентрации натрия. Главные геохимические барьеры для калия — сорбционный (глинистые минералы) и биогеохимический (живое вещество). Будучи крупным катионом, калий энергично поглощается из воды отрицательно заряженными коллоидами и прочно удерживается в сорбированном виде. В глинах поглощенный калий со временем переходит в необменное состояние, занимая место в кристалличе-

ской решетке глинистых минералов, в основном гидрослюды с общей формулой $[K, (H_3O)]Al_2(OH)_2 [AlSi_3O_{10}]$. Таким поведением калий резко отличается от натрия и кальция, которые обычно не входят в кристаллическую решетку глинистых минералов. Значительное количество калия, присутствующего в морской воде, расходуется на образование глауконитов — группы зеленых гидрослюдистых минералов с содержанием калия от 3,2 до 7,6 %. Процессы образования глауконита протекают в океане преимущественно на небольших глубинах — в областях морского шельфа и континентальных склонах. В настоящее время разведаны и промышленно разрабатываются месторождения глауконитовых песчаников — осадочных пород древних морей, состоящих на 70—90 % из глауконита. Глауконит активно применяется в животноводстве в качестве кормовой добавки, в сельском хозяйстве в качестве почвенной добавки, увеличивающей биодоступность калиевых и аммониевых удобрений, а также в качестве дешевого и эффективного сорбента для ^{137}Cs .

Калий играет исключительно важную физиологическую роль в организмах животных и растений: участвует в калий-натриевом клеточном насосе (механизм реализации активного транспорта через биологические мембраны и создания электростатического потенциала на мембранах) и регулирует активность некоторых ферментов, преимущественно относящихся к циклу клеточного дыхания. Коэффициент биологического поглощения калия больше единицы, что определяет его биогенную аккумуляцию, как в живых организмах, так и в верхних почвенных горизонтах. Однако из-за высокой растворимости солей и хорошей сорбируемости калия широко распространенными глинистыми минералами, подвижные его формы являются дефицитными для большинства ландшафтов. В золе многих растений содержится более 10 % калия; из пищевых продуктов наиболее богаты калием курага, бобовые, чай, какао. Суточная потребность в калии у взрослого человека составляет 2—3 мг на 1 кг веса, а у детей — 12—13 мг на 1 кг веса. Из-за повсеместного де-

фицита калия в почвах, в сельском хозяйстве принято ежегодно вносить на гектар посевов от 30 до 90 кг калийных удобрений в пересчете на K_2O . Наиболее важные промышленные минералы калия — сильвин (KCl), карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, полигалит $(K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O)$ и каинит $(KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O)$.

Природный калий состоит из трех изотопов: двух стабильных — ^{39}K (93,08 %) и ^{41}K (6,91 %), а также одного долгоживущего радиоактивного — ^{40}K (0,0118 %) с периодом полураспада $1,28 \cdot 10^9$ лет. На рис. 4 представлена схема распада ^{40}K .

Весь ^{40}K , присутствующий на Земле, был образован в результате звездного нуклеосинтеза еще до формирования Солнечной системы и сохранился до наших дней (примерно 8,8 % от исходного количества) лишь благодаря большому периоду полураспада. Несмотря на малое содержание ^{40}K в природной смеси изотопов, он до сих пор вносит наряду с ураном и торием значительный вклад (по разным оценкам от 10 до 15 %) в радиогенное тепло Земли, за счет высокого кларка самого калия и высокой энергии распада. В геологии ^{40}K имеет огромное значение для датировки минералов и горных пород калий-аргоновым методом.

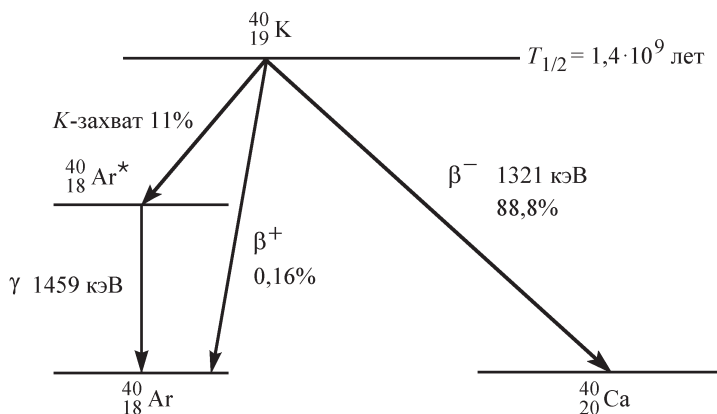


Рис. 4. Схема радиоактивного распада ^{40}K

В живых организмах ^{40}K присутствует в обычном соотношении с другими изотопами; различия масс изотопов калия весьма незначительны, поэтому в отличие от трития и радиоуглерода изотопных эффектов в метаболизме калия не наблюдается. Поскольку калий принимает участие в ключевых процессах, происходящих в каждой клетке, и концентрируется в цитоплазме и митохондриях, независимо от функции клеток, радионуклид ^{40}K распределяется равномерно по всему организму, а критический орган для данного радионуклида отсутствует. В организме человека постоянно присутствует около 4–5 кБк ^{40}K , что составляет примерно 20 % от общей радиоактивности организма; остальные 80 % приходятся в основном на ^{14}C , незначительная часть активности обусловлена ^3H . При этом из-за существенно более высокой энергии распада годовая доза внутреннего облучения от ^{40}K составляет примерно 0,36 мЗв, а от ^{14}C — около 0,2 мЗв.

В околонаучной литературе можно встретить понятие «бананового эквивалента» — активности радионуклида, эквивалентной активности ^{40}K , содержащейся в одном среднем банане (около 20 Бк) [14]. Связан такой термин с тем, что на таможенных пунктах радиационного контроля в США неоднократно происходили срабатывания при контроле грузов бананов. При употреблении такого термина предполагается, что попадании внутрь 20 Бк техногенного радионуклида радиологический эффект будет сравним с эффектом от съедания одного банана. При всей интуитивной понятности такого сравнения следует иметь в виду, что оно совершенно некорректно по нескольким причинам. Во-первых, каждый радионуклид имеет свой дозовый коэффициент для внутреннего облучения, который учитывает тип и энергию излучения, период полувыведения, наличие критического органа и т. д.; дозовые коэффициенты для разных радионуклидов могут отличаться на несколько порядков, поэтому сравнение их активностей в данном случае мало о чем говорит. Во-вторых, поступление в организм избыточно-

го природного калия практически не приводит к увеличению полученной дозы за счет очень высокой скорости его выведения из организма.

На внутреннее облучение человека, создаваемое природным калием, на которое практически невозможно влиять, требования НРБ-99/2009 не распространяются. Тем не менее, внешнего облучения человека за счет ^{40}K можно хотя бы отчасти избежать, поэтому при обращении в производственных условиях с любыми природными источниками излучения (например, при добыче минерального сырья, производстве калийных удобрений, строительных материалов и т. д.) эффективная доза облучения всех работников, включая персонал, не должна превышать 5 мЗв в год [11]. Кроме того, в НРБ-99/2009 установлены предельные нормативы по эффективной удельной активности $A_{\text{эфф}}$ природных радионуклидов в строительных материалах (см. лабораторную работу № 4).

Благодаря сложности схемы распада, определение активности ^{40}K в пробах можно проводить как гамма-спектрометрическим, так и бета-радиометрическим методом. При этом следует иметь в виду, что выход гамма-линии калия составляет всего 10,7 %, тогда как бета-излучение испускают 89,3 % распадающихся ядер. С другой стороны, при измерении толстых проб поглощение бета-излучения оказывается существенно более значительным, чем поглощение гамма-излучения, поэтому для таких проб эффективность регистрации бета-излучения может оказаться ниже, чем эффективность регистрации гамма-излучения. При бета-радиометрическом определении активности ^{40}K существуют две основные трудности. Во-первых, необходимо достоверно знать, что в пробе отсутствуют другие бета-излучатели, в противном случае результат может оказаться существенно завышенным. При измерении природных проб данное условие выполняется крайне редко, поскольку такие пробы практически всегда содержат бета-излучатели ^{14}C , ^3H , а также дочерние продукты распада урана и тория. Тем не менее, контроль на-

личия ДПР урана и тория можно осуществлять гамма-спектрометрически, а ^{14}C и ^3H , испуская низкоэнергетичные бета-частицы, вносят крайне незначительный вклад в скорость счета природных проб в бета-канале. Присутствие же в пробе техногенных радионуклидов, являющихся чистыми бета-излучателями с достаточно высокой энергией бета-излучения (например, ^{90}Sr — ^{90}Y), может сильно исказить результат и требует дополнительных исследований. Вторая трудность связана с учетом самопоглощения бета-излучения в пробе: ввиду низкой удельной активности большинства природных проб приготовление тонкослойного источника представляется затруднительным. Эту проблему можно решить, измеряя пробу, толщина которой превышает длину пробега бета-частиц с максимальной энергией. При таком подходе скорость счета будет пропорциональна активности ^{40}K и будет зависеть только от расстояния между пробой и детектором (зависимость устраняется при использовании одинаковой геометрии измерения) и плотности пробы. Учет влияния плотности пробы на эффективность регистрации бета-излучения можно осуществить путем измерения в такой же геометрии проб с различной удельной активностью ^{40}K и различной плотностью с последующим построением градуировочной зависимости.

Экспериментальная часть

Цель работы — определение концентрации калия в пробе пищевых продуктов неразрушающим методом по активности изотопа калия ^{40}K , измеряя его гамма- или бета-излучение.

На гамма-бета-спектрометре «Атомтех АТ-1315» предварительно измеряют скорость счета фона по бета-каналу ($I_{\text{фон}}^{\beta}$) и в пике калия (1460 кэВ) на гамма-канале ($I_{\text{фон}}^{\gamma}$), используя в качестве фоновой пробы 0,5 л дистиллированной воды в стан-

дартной геометрии Дента 0,5 л. После этого в таком же стандартном сосуде измеряют четыре пробы калиевых солей с различной насыпной плотностью и различным содержанием калия (KCl, KPO₃, K₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇); измерение каждой пробы проводят по три раза в течение 200 с. Результаты измерений записывают в таблицу 6. Активность ⁴⁰K в солях рассчитывают, исходя из содержания калия в соли, по соотношению:

$$A = \frac{m \cdot \ln 2 \cdot N_A}{M \cdot T_{1/2}}$$

где A — активность, Бк; m — масса, г; M — молярная масса, г/моль; $T_{1/2}$ — период полураспада, с; N_A — число Авогадро, моль⁻¹.

Таблица 6

Результаты измерения калиевых солей

Проба	KCl	KPO ₃	K ₂ S ₂ O ₈	K ₄ [Fe(CN) ₆]
Плотность пробы, г/дм ³				
Активность калия в пробе, Бк				
Скорость счета пробы по бета-каналу, I^b , имп/с				
$I^b - I^b_{\text{фон}}$, имп/с				
Коэффициент счетности пробы по бета-каналу, ϵ_b , имп/расп				
Скорость счета пробы по гамма-каналу, I^g , имп/с				
$I^g - I^g_{\text{фон}}$, имп/с				
Коэффициент счетности пробы по бета-каналу, ϵ_g , имп/расп				

На основании полученных результатов строят градуировочные зависимости коэффициентов счетности пробы от плотности пробы.

После этого в такой же геометрии измеряют предложенные пробы пищевых продуктов (греча, кофе, горох и т. д.) или

минералов (глауконит) в течение 40–60 минут. Исходя из известной насыпной плотности, по полученной ранее градуировочной зависимости определяют коэффициент счетности для данной пробы, после чего рассчитывают удельную активность ^{40}K и массовую долю калия в пробе. По предварительному согласованию с преподавателем студенты могут принести для измерения интересующую их пробу.

Обратите внимание, что рассчитывать активность ^{40}K на основании скорости счета в бета-канале можно только в случае отсутствия пиков других гамма-излучателей в гамма-канале. В противном случае результат может оказаться существенно завышенным.

В конце работы делают вывод о возможном вкладе ^{40}K , содержащемся в пищевых продуктах, в дозовую нагрузку на население.

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие обязательные данные:

1. Заполненную таблицу 2.1 с результатами измерения чистых солей калия.
2. Градуировочную зависимость эффективности регистрации бета-излучения ^{40}K от плотности образца для сосуда Дента 0,5 л.
3. Расчет эффективности регистрации для измеренного образца пищевых продуктов.
4. Расчет активности и массового содержания калия в измеренных образцах пищевых продуктов.

Вопросы к коллоквиуму

1. Какие природные и техногенные бета-излучатели могут внести вклад в скорость счета различных природных проб при определении в них калия методом бета-радиометрии? Каким образом можно попытаться устранить или учесть этот вклад?

2. По ядерно-физическим характеристикам ^{137}Cs весьма близок к ^{40}K . Допустимая удельная активность ^{137}Cs в пищевых продуктах составляет 1 Бк/кг, в то время как удельная активность ^{40}K , которая в различных пищевых продуктах может составлять 1000 Бк/кг и более, не нормируется вовсе. Почему?

3. Почему в производственных условиях при обращении с минеральными удобрениями и агрохимикатами природные уран и торий нормируются по удельной активности, а калий — по дозовой нагрузке на персонал от внешнего облучения (НРБ-99/2009, п. 5.3.6)?

4. Оцените предел обнаружения калия в пробе плотностью 1 г/см^3 в 0,5 л сосуде Дента методами бета-радиометрии (эффективность регистрации — 0,0098 имп/распад) и гамма-спектрометрии (эффективность регистрации — 0,0009 имп/распад). Скорость счета фона в гамма-пике калия составляет 0,4 имп/с, фоновая скорость счета в бета канале — 4,1 имп/с. Время измерения — 10000 с.

5. Данную лабораторную работу делают два среднестатистических студента, содержащих в своем составе примерно 10 кБк ^{40}K . Влияет ли излучение от студентов на результаты измерения пробы с активностью 300 Бк, если на протяжении всего времени измерения оба студента сидят рядом со спектрометром?

6. С какой целью при измерении скорости счета фона используют пробу дистиллированной воды?

Лабораторная работа № 3

Радиохимический анализ ^{210}Pb в питьевой воде

Теоретическая часть

Свинец-210 ($T_{1/2} = 22,3$ года) является продуктом распада природного радиоактивного ряда ^{238}U . Являясь дочерним продуктом распада ^{222}Rn , ^{210}Pb глобально распространяется в атмосфере и практически повсеместно выпадает на земную поверхность. ^{210}Pb (а также его дочерние радионуклиды ^{210}Bi ($T_{1/2} = 5$ сут) и ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ сут)) поступают в организм человека преимущественно с пищей и водой (проблема их ингаляционного поступления освещена в работе № 1). ^{210}Pb является типичным остеотропным радионуклидом, тогда как ^{210}Po в основном локализуется в мягких тканях. В районах с нормальным радиационным фоном в среднем через вдыхаемый воздух в человеческий организм ежегодно поступает 4 Бк ^{210}Pb и 1 Бк ^{210}Po , в то время как с пищей и водой — по 40 Бк ^{210}Pb и ^{210}Po . Оба этих радионуклида склонны концентрироваться в рыбе и моллюсках, поэтому люди, потребляющие много морепродуктов, могут получить довольно высокие дозы облучения. Так, на Крайнем Севере десятки тысяч людей питаются преимущественно мясом северного оленя (карибу), в котором эти радионуклиды присутствуют в довольно высокой концентрации. Дозы внутреннего облучения человека от ^{210}Po при этом могут в 35 раз превышать средний уровень. Люди, живущие в Западной Австралии в ме-

стах с повышенной концентрацией урана, получают за счет поступления в их организм ^{210}Pb и ^{210}Po дозы, в 75 раз превосходящие средний уровень, поскольку едят мясо овец и кенгуру [15].

Дополнительное количество этих радионуклидов поступает через органы дыхания при курении. При температуре сгорания табака оба радионуклида становятся летучими. Около 10 % ^{210}Pb и 20 % ^{210}Po , содержащихся в табаке сигарет, попадают вместе с дымом в легкие человека. Среднегодовое поступление ^{210}Pb и ^{210}Po в легкие человека, выкуривающего одну пачку сигарет в сутки, составляет 16 и 60 мБк соответственно. Кроме того, представители некоторых профессий также могут получать повышенные дозы ^{210}Pb и ^{210}Po . Так, недавние исследования показали, что лица, профессионально занимающиеся тушением лесных пожаров, получают вместе с дымом дозы ^{210}Pb и ^{210}Po примерно на порядок больше, чем курильщики. В табл. 7 приведены типичные активности ^{210}Pb и ^{210}Po , поступающих из разных источников и содержащихся в организме человека.

Таблица 7

Содержание ^{210}Pb и ^{210}Po в организме человека [15]

Показатели	^{210}Pb	^{210}Po
При нормальном содержании в пище:		
Поступление с пищей, Бк * $10^2/\text{сут}$	5,18–22,9	4,8–17,0
Содержание у некурящих, Бк/кг		
Костная ткань	3	2,4
Мягкая ткань	0,14–0,2	0,1–0,2
Содержание у курящих, Бк/кг		
Костная ткань	4,81	3,7
Мягкая ткань	0,22–0,33	0,18–0,33
При высоком содержании в пище:		
Поступление с морскими продуктами, Бк * $10^{-2}/\text{сут}$	62,9	
Поступление с мясом карибу и северных оленей, Бк * $10^{-2}/\text{сут}$	13,3–162	222–1272

Окончание табл. 7

Показатели	^{210}Pb	^{210}Po
Содержание Бк/кг		
Костная ткань	9,25	7,4
Мягкая ткань	0,44–0,55	1,33–2,66

Несмотря на низкую энергию бета-излучения, ^{210}Pb вносит очень существенный вклад в дозу, получаемую человеком, в первую очередь, за счет высокоэнергетичных дочерних альфа- и бета-излучателей ^{210}Bi и ^{210}Po . Как видно из табл. 8, ^{210}Pb и ^{228}Ra обладают наиболее высокими дозовыми коэффициентами среди бета-излучателей, в связи с чем анализ этих радионуклидов является приоритетным при определении качества питьевой воды.

^{210}Pb является мягким бета-излучателем ($E_{1/2\text{max}} = 15 \text{ кэВ}$), который практически не регистрируется бета-радиометрами. В связи с этим наиболее часто радиометрическое измерение производится по его дочернему короткоживущему изотопу ^{210}Bi ($E_{1/2\text{max}} = 1,16 \text{ МэВ}$). При этом, поскольку идентификация бета-излучающих радионуклидов является практически невыполнимой задачей, для успешного измерения ^{210}Pb при радиохимическом анализе его необходимо выделить в радиохимически чистом виде, отделив от всех остальных бета-излучателей, и приготовить тонкослойный источник, после чего выдержать в течение времени, необходимого для установления равновесия в паре ^{210}Pb — ^{210}Bi .

Также возможно определение ^{210}Pb по его гамма-линии (46,5 кэВ). Основная проблема при этом заключается в очень низкой энергии гамма-излучения. Во-первых, столь низкая энергия делает невозможным проводить измерение на сцинтилляционных гамма-спектрометрах. Во-вторых, при измерении на полупроводниковом гамма-спектрометре требуется учитывать самопоглощение излучения в образце; даже несущественная разница в плотности и геометрии эталона и изме-

ряемого образца может привести к серьезному искажению конечного результата.

Таблица 8

Примеры дозовых коэффициентов для некоторых радионуклидов и годовых доз, получаемых при их потреблении с питьевой водой (2 л/сут в течение года)

Радионуклид	$T_{1/2}$	Дозовый коэффициент, Зв/Бк	Доза, мЗв
Альфа-излучатели, 0,1 Бк/л			
^{210}Po	138,4 сут	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,088
^{224}Ra	3,66 сут	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,005
^{226}Ra	1620 лет	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,020
^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,168
^{238}U	$4,77 \cdot 10^9$ лет	$4,5 \cdot 10^{-8}$	0,003
Бета-излучатели, 1 Бк/л			
^{60}Co	5,27 лет	$3,4 \cdot 10^{-9}$	0,002
^{89}Sr	50,5 сут	$2,6 \cdot 10^{-9}$	0,002
^{90}Sr	28,9 лет	$2,8 \cdot 10^{-8}$	0,020
^{129}I	$1,61 \cdot 10^7$ лет	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,080
^{131}I	8,02 сут	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,016
^{134}Cs	2,06 года	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,014
^{137}Cs	30 лет	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,095
^{210}Pb	22,3 года	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,950
^{228}Ra	5,75 лет	$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,504

Помимо вышеперечисленных способов, можно проводить непосредственное измерение ^{210}Pb на жидкосцинтилляционном спектрометре, однако он является дорогостоящей аппаратурой и есть далеко не во всех радиохимических лабораториях. Наконец, последним способом является измерение по альфа-излучению дочернего ^{210}Po . Данный способ является более чувствительным и точным, чем радиометрия ^{210}Bi , однако имеет существенный недостаток: для накопления ^{210}Po необходимо выдержать конечную пробу в течение как минимум полугода,

что неприемлемо с точки зрения обычного рутинного анализа питьевой воды.

В данной лабораторной работе используется предварительное концентрирование ^{210}Pb соосаждением с гидроксидом железа (III) и последующее отделение от мешающих радионуклидов с помощью селективной экстракции на экстракционно-хроматографической смоле SR, состоящей из краун-эфира (рис. 5), разбавленного н-октанолом и нанесенного на инертный носитель [16].

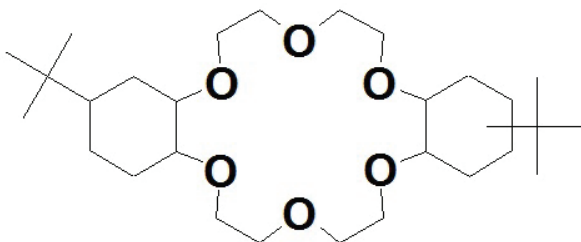
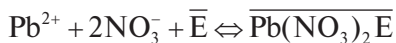


Рис. 5. 4,4' (5')-ди-трет-бутилциклогексил-18-краун-6

Размер полости в краун-эфире — от 2,6 до 3,2Å. Экспериментально определенная емкость смолы SR составляет 29 мг Pb/г смолы. Предполагаемое уравнение экстракции:



где E = краун-эфир; верхняя черта означает твердую фазу.

Коэффициент удерживания свинца (k'_{Pb}) на смоле SR при концентрации HNO_3 от 10^{-2} до 10 М варьируется в пределах от ~20 до 800 (рис. 6). В среде HCl k'_{Pb} варьируется в пределах от 20 до 100.

Максимальное поглощение наблюдается в 5.10E-02 – 2 М HCl. При более высоких и более низких концентрациях HCl сродство

свинца к смоле быстро падает, однако, в отличие от стронция и некоторых других элементов, осуществить количественную реэкстракцию свинца со смолы с помощью разбавленных или концентрированных кислот невозможно. Реэкстракция свинца может быть осуществлена такими растворами как 0.1 М цитрата аммония, 0.1 М оксалата аммония или 0.1 М глицина за счет комплексообразования свинца с этими соединениями.

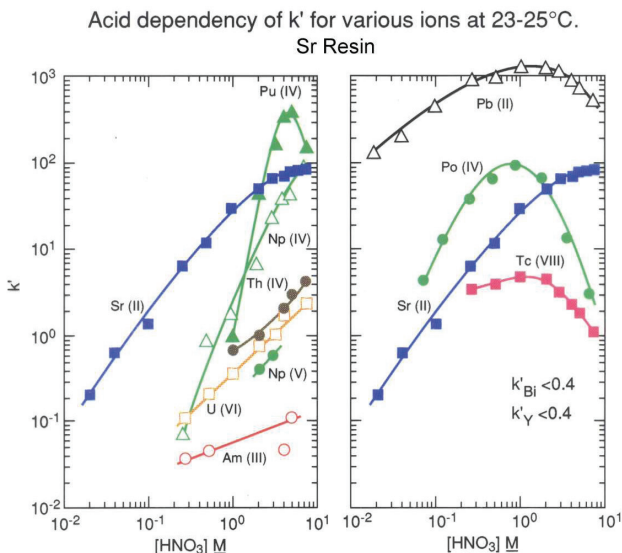


Рис. 6. Зависимости коэффициентов удерживания k' различных элементов на смоле SR от кислотности в HNO_3 [16]

Экспериментальная часть

Цель работы — определить удельную активность природного радионуклида ^{210}Pb в пробе питьевой воды, рассчитать годовую дозу внутреннего облучения, получаемую человеком при ежедневном употреблении этой воды и решить вопрос о соот-

ветствии содержания ^{210}Pb в данной воде требованиям нормативных документов.

Свинец концентрируют из пробы объемом от 5 до 15 л соосаждением с гидроксидом железа, после чего отделяют от других элементов на смоле SR компании TrisKem International (Франция) [17]. Из полученного элюата свинец осаждают в виде сульфата, после чего фильтруют осадок через микрофильтр. Высушенный фильтр с осадком, закрепленный на кювете, измеряют на низкофоновом альфа-бета-радиометре УМФ-2000 после накопления дочернего короткоживущего ^{210}Bi . Химический выход ^{210}Pb в ходе анализа определяют гравиметрически, используя холостую пробу в качестве эталона сравнения.

Внимание: По объективным причинам (период полураспада $^{210}\text{Bi} = 5$ сут) работа выполняется в два этапа с интервалом не менее 3–4 недель. В первый этап входит концентрирование ^{210}Pb , выделение его в радиохимически чистом виде и приготовление счетного образца. На втором этапе после накопления ^{210}Bi осуществляется измерение счетного образца. Поскольку первый этап гораздо более длителен и трудоемок, чем второй, сдача коллоквиума к лабораторной работе осуществляется на втором этапе параллельно с измерением счетного образца.

Ход работы

1. Пробоподготовка и предварительное концентрирование ^{210}Pb

1.1. Налить аликвоту пробы объемом от 5 до 15 л (либо в количестве достаточном для достижения предела обнаружения) в емкость подходящего размера. Закислить пробу до $\text{pH} = 2$ азотной кислотой.

1.2. Добавить 10 мг стабильного носителя Pb.

1.3. Добавить 20 мг носителя железа в пробу. Нагревать раствор почти до кипения в течение часа.

1.4. Добавить 12 мл концентрированного гидроксида аммония для осаждения гидроксида железа. При необходимости перемешать раствор стеклянной палочкой. Нагревать стакан еще 30 минут.

1.5. Дать осадку отстояться в течение как минимум 30 минут. Слить верхний слив.

1.6. Отфильтровать осадок гидроксида железа на вакуумном фильтре.

1.7. Дважды промыть осадок на фильтре 20 мл воды.

1.8. Добавить 10 мл 2М HCl , чтобы растворить осадок.

1.9. Добавить 1 мл 1М аскорбиновой кислоты, перемешивая встряхиванием. Подождать 2–3 минуты. Перейти к разделу 2.

Внимание: Любая желтая или красная окраска раствора должна исчезнуть, что будет свидетельствовать о восстановлении Fe (III) до Fe (II) . Если окраска не исчезает, необходимо добавить по каплям дополнительное количество аскорбиновой кислоты, перемешивая, пока окраска не исчезнет.

2. Очистка ^{210}Pb от примесей на смоле SR

2.1. Кондиционировать смолу Sr с помощью 10 мл 2М HCl .

2.2. Пропустить раствор из п. 1.9 через смолу SR .

2.3. Промыть стакан 10 мл 2М HCl и пропустить раствор через смолу SR . Записать время и дату этого действия, эти данные будут использованы при расчете количества накопленного Bi-210 . Вылить элюент в отходы.

2.4. Резкстрагировать Pb со смолы 10 мл 0,2 М раствора цитрата аммония.

3. Подготовка источника для измерения ^{210}Pb

3.1. Очень осторожно добавить 4 мл концентрированной серной кислоты в элюат с Pb дать раствору остыть в течение 10–15 минут.

3.2. Хорошо взболтать раствор. Должен образоваться белый осадок.

3.3. Взвесить ядерный фильтр на аналитических весах и записать результат.

3.4. Собрать установку для фильтрации и отфильтровать раствор из п. 3.2 через ядерный фильтр.

3.5. Дважды промыть осадок на фильтре сперва водой, а затем спиртом. Разобрать установку для фильтрации и аккуратно извлечь фильтр

3.6. Подсушить фильтр с пробой в течение 5–10 минут. Взвесить фильтр на аналитических весах и записать массу. Фильтр с пробой поместить на чашку Петри и оставить до следующего раза.

4. Приготовление образца сравнения для гравиметрического определения химического выхода ^{210}Pb

Внимание: Для экономии времени выполнение данных операций можно осуществлять параллельно с выполнением п. 2.4.

4.1. Налить в чистый стакан 10 мл 0,2 М раствора цитрата аммония.

4.2. Добавить в стакан 10 мг стабильного носителя Pb.

4.3. Осуществить операции, описанные в п. 3.1–3.6.

5. Определение химического выхода ^{210}Pb и измерение пробы

5.1. Измерить чистую кювету на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 в течение 5000–8000 секунд для определения скорости счета фона.

5.2. Извлечь кювету из радиометра. Аккуратно закрепить фильтр на кювете с помощью клеевого карандаша.

5.3. Измерить кювету с фильтром на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 в той же ячейке, в которой измеряли скорость счета фона.

6. Расчеты

6.1. Построить градуировочную зависимость эффективности регистрации бета-излучения от массы образца, измеряемо-

го на УМФ-2000 по данным, приведенным в табл. 9. Методом интерполяции найти эффективность регистрации для анализируемого образца и вычислить удельную активность ^{210}Pb в пробе питьевой воды.

Таблица 9

Зависимость эффективности регистрации бета-излучения от массы образца, измеряемого на УМФ-2000

Масса образца на кювете, мг	Эффективность регистрации бета-излучения	Масса образца на кювете, мг	Эффективность регистрации бета-излучения
50	0,241	160	0,175
60	0,235	180	0,163
70	0,229	200	0,151
80	0,223	220	0,139
90	0,217	240	0,127
100	0,21	260	0,115
120	0,199	280	0,103
140	0,187	300	0,089

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие обязательные данные:

1. Градуировочную зависимость по данным табл. 9 и расчет эффективности регистрации бета-излучения для вашего источника.

2. Значение удельной активности ^{210}Pb в воде с обязательной оценкой погрешности измерения.

3. Вывод о пригодности проанализированной воды в качестве питьевой.

4. Оценку значения годовой эффективной эквивалентной дозы, получаемой человеком при регулярном потреблении измеренной питьевой воды. Принять, что среднее суточное потребление воды составляет 2 л, а коэффициент конверсии дозы для ^{210}Pb равен $1,3 \cdot 10^{-6}$ Зв/Бк.

5. Расчет исходного содержания ^{222}Rn в анализируемой воде по измеренной активности ^{210}Pb , а также по известному временному интервалу между отбором пробы (это вам подскажет преподаватель) и началом анализа.

Вопросы к коллоквиуму

1. Что такое дозовый коэффициент? Является ли дозовый коэффициент экспериментально определяемой величиной или его рассчитывают косвенным путем? Какие факторы влияют на величину дозового коэффициента для конкретного радионуклида?

2. Почему ^{210}Pb обладает наибольшим дозовым коэффициентом среди природных бета-излучающих радионуклидов?

3. Каково предельное допустимое содержание ^{210}Pb в питьевой воде? Нормируется ли содержание этого радионуклида в строительных материалах?

4. С какой целью осуществляется предварительное концентрирование ^{210}Pb на гидроксиде железа (III)? Можно ли использовать какой-то другой метод концентрирования, например, соосаждение с изотопным носителем?

5. Для чего и каким образом осуществляют определение химического выхода радионуклида в процессе радиохимического анализа? Обязательно ли химический выход должен быть близким к 100 %?

6. Обязательно ли выделять ^{210}Pb из пробы в радиохимически чистом виде? Какие альтернативные методы выделения ^{210}Pb в радиохимически чистом виде вы могли бы предложить? Очистка от каких изотопов будет иметь в данном случае наиболее существенное значение?

7. Какие меры могли бы вы предложить для снижения удельной активности ^{210}Pb в питьевой воде?

Лабораторная работа № 4.

Определение класса строительных материалов по содержанию радионуклидов методом гамма-спектрометрии

Теоретическая часть

Современный подход Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ) к нормированию радиоактивности предполагает одинаковый подход как к природным, так и к техногенным радионуклидам. В связи с этим, в последнее время имеется тенденция к ужесточению нормативов содержания природных радионуклидов в различных объектах, используемых человеком в повседневной деятельности. Одним из таких объектов являются строительные материалы, с которыми каждый человек контактирует значительную часть времени. Согласно п. 5.3.4 НРБ-99/2009 [11], в качестве основной характеристики радиоактивности строительных материалов используется эффективная удельная активность ($A_{\text{эфф}}$), рассчитываемая по формуле:

$$A_{\text{эфф}} = A_{Ra} + 1,3 A_{Th} + 0,09 A_K,$$

где A_{Ra} и A_{Th} — удельные активности ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами уранового и ториевого рядов; A_K — удельная активность ^{40}K (Бк/кг).

Различные коэффициенты, введенные для калия, радия и тория связаны с разной радиационной опасностью данных радионуклидов. Низкий коэффициент для калия (0,09) связан с отсутствием у него дочерних радионуклидов, а также с неизбежностью попадания значительных количеств калия в строительные материалы из-за его высокого кларка. Повышенный коэффициент для тория (1,3) по сравнению с радием связан с тем, что, во-первых, с точки зрения радиационной нагрузки на население альфа- и бета-излучение от строительных материалов вносят незначительный вклад в дозу, получаемую населением по сравнению с гамма-излучением. Во-вторых, при одинаковой активности внешних гамма-источателей доза будет тем выше, чем больше энергия гамма-излучения. Кроме того, проникающая способность высокоэнергетичных гамма-квантов существенно выше, чем у низкоэнергетичных, что актуально в случае, например толстых стен, асфальта и т.д. В ряду ^{232}Th присутствует больше гамма-источателей с высокой энергией и большим входом гамма-квантов (в первую очередь ^{208}Tl и ^{228}Ac), чем в ряду ^{226}Ra . В табл. 10 приведены гамма-линии членов рядов ^{226}Ra и ^{232}Th , вносящих наиболее существенный вклад в мощность дозы гамма-излучения строительных материалов.

Кроме того, различные коэффициенты для рядов радия и тория учитывают и различное поведение изотопов радона ^{222}Rn и ^{220}Rn . Обладая коротким (около 1 минуты) периодом полураспада, ^{220}Rn , как правило, не успевает продиффундировать из стены в воздух помещения. В отличие от ^{220}Rn , изотоп ^{222}Rn обладает большим периодом полураспада (3,8 сут), что позволяет ему проникать в помещение и накапливаться там при отсутствии должного проветривания. Таким образом, наличие тория в строительных материалах вносит заметно больший вклад в дозу внешнего облучения населения, а наличие радия — больший вклад в дозу внутреннего облучения за счет радона.

Таблица 10

**Гамма-линии членов рядов ^{226}Ra и ^{232}Th ,
вносящих наиболее существенный вклад в мощность дозы
гамма-излучения строительных материалов**

Энергия, кэВ	Выход гамма-квантов, %	Радионуклид
Ряд радия		
295,2	18,5	^{214}Pb
351,9	35,8	^{214}Pb
609,3	44,8	^{214}Bi
1120,3	14,8	^{214}Bi
1238,1	5,86	^{214}Bi
1764,5	15,36	^{214}Bi
2204,2	4,86	^{214}Bi
Ряд тория		
77,1	17,5	^{212}Pb
238,6	43,3	^{212}Pb
338,3	11,3	^{228}Ac
510,8	22,6	^{208}Tl
583,2	84,5	^{208}Tl
860,6	12,42	^{208}Tl
911,2	26,6	^{228}Ac
969,0	16,2	^{228}Ac
2614,5	99,2	^{208}Tl

Прочие естественные долгоживущие радионуклиды, не входящие в ряды урана и тория («первичные» или «примордиальные»), такие как ^{87}Rb , ^{147}Sm , ^{190}Pt и т. д., не вносят сколько-нибудь заметного вклада в мощность дозы гамма-фона и не имеют дочерних летучих радиоактивных изотопов, поэтому их содержание в строительных материалах не регламентируется.

Согласно п. 5.3.4 НРБ-99/2009, $A_{\text{эфф}}$ природных радионуклидов в различных классах строительных материалов (щебень, гравий, песок, бутовый и пиленный камень, цементное и кирпичное сырье и пр.), добываемых на их месторождениях или

являющихся побочным продуктом промышленности, а также отходов промышленного производства, используемых для изготовления строительных материалов (золы, шлаки и пр.), и готовой продукции не должна превышать значений, приведенных в табл. 11:

Таблица 11

Классы строительных материалов в соответствии с НРБ-99/2009

Класс	$A_{эфф}$, Бк/кг	Комментарий
I	≤ 370	Материалы, используемые в строящихся и реконструируемых жилых и общественных зданиях
II	370–740	Материалы, используемые в дорожном строительстве в пределах территории населенных пунктов и зон перспективной застройки, а также при возведении производственных сооружений
III	740–1500	Материалы, используемые в дорожном строительстве вне населенных пунктов
IV	1500–4000	Вопрос об использовании материалов решается в каждом случае отдельно на основании санитарно-эпидемиологического заключения федерального органа исполнительной власти, уполномоченного осуществлять государственный санитарно-эпидемиологический надзор (Роспотребнадзор)
нет	> 4000	Использование материалов в строительстве запрещено

В СССР допустимые уровни облучения регламентировались, начиная с 1960 г. «Санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений СП-333–60», однако изначально они распространялись только на техногенные источники ИИИ. Впервые ограничения на содержание природных радионуклидов в строительных материалах были введены относительно недавно по рекомендации МКРЗ: в 1987 году в Основных санитарных правилах работы с радиоактивными веществами другими источниками ионизирующих излучений (ОСП-72/87). Согласно ОСП-72/87, нормативы распространялись только на строительные матери-

алы для вновь строящихся зданий и составляли 370 Бк/кг для ряда радия, 259 Бк/кг для ряда тория и 4810 Бк/кг для ^{40}K , т. е. по аналогии с нынешним расчетом $A_{\text{эфф}}$ коэффициенты для тория и калия составляли 1,43 и 0,077 соответственно. При этом указанные нормы не применялись к цельным горным породам, и удельная активность естественных радионуклидов не являлась основанием для ограничения разработки с целью изготовления из них строительных материалов (цемента и т. п.) и отдельных видов строительных конструкций.

Понятие эффективной удельной активности впервые появилось в НРБ-96. Основным отличием от текущих нормативов были другие коэффициенты для тория (1,31) и калия (0,085), а также принципиальное деление стройматериалов на три класса: I класс (до 370 Бк/кг) — для новых зданий, II класс (до 740 Бк/кг) — для дорог в населенных пунктах и III класс (до 2800 Бк/кг) — для дорог вне населенных пунктов. При этом материалы с $A_{\text{эфф}} > 2800$ Бк/кг в принципе разрешалось использовать по согласованию с федеральным органом Госсанэпиднадзора в каждом отдельном случае. В окончательном виде нормативы на содержание природных радионуклидов в строительных материалах появились в следующем издании Норм НРБ-99; в текущем издании НРБ-99/2009 никаких изменений в данный пункт внесено не было.

Помимо природных радионуклидов, строительные материалы могут содержать также и техногенные. С наибольшей степенью вероятности из техногенных радионуклидов в строительных материалах можно обнаружить долгоживущий гамма-излучатель ^{137}Cs , рассеянный по всему земному шару вследствие ядерных испытаний и аварий на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Кроме того, известны случаи случайного попадания закрытых источников гамма-излучения в материалы жилых зданий, наиболее известным из которых стал радиационный инцидент в Краматорске (Украина) [18]. Закрытый источник ^{137}Cs из гамма-дефектоскопа мощностью около

200 Р/ч (т.е. примерно 0,2 Зв/ч), потерянный на щебеночном карьере в конце 1970-х годов, оказался замурованным в стену жилого дома. Дом был сдан в эксплуатацию в 1980 году, а источник был обнаружен в 1989; за это время от лейкемии погибло 4 ребенка и 2 взрослых, а еще 17 человек были признаны инвалидами.

Удельные активности техногенных радионуклидов, при которых допускается неограниченное использование материалов, приведены в Приложении 3 к ОСПОРБ- 99/2010 [19] (см. табл. 12).

Таблица 12

**Удельные активности техногенных радионуклидов,
при которых допускается неограниченное использование материалов**

Радионуклид	Удельная активность, Бк/г	Радионуклид	Удельная активность, Бк/г	Радионуклид	Удельная активность, Бк/г
H-3	100	Tc-99	1	Pu-238	0,1
Be-7	10	Ru-106	0,1	Pu-239	0,1
C-14	1	I-129	0,01	Pu-241	10
Co-60	0,1	I-131	10	Am-241	0,1
Sr-90	1	Cs-137	0,1	Cm-244	1
Zr-95	1	Np-237	0,1		

Согласно п. 3.11.4 ОСПОРБ-99/2010, сырье, материалы и изделия с удельной активностью техногенных радионуклидов от значений, приведенных в приложении 3 к Правилам, до значений МЗУА могут ограниченно использоваться при соблюдении требований пункта 3.11.1 (индивидуальная доза не более 10 мкЗв/год) для данного вида использования. В санитарно-эпидемиологическом заключении указывается разрешенный вид использования [19].

Согласно законодательству РФ, обязанности по определению содержания радионуклидов в строительных материалах возложены на производителя соответствующей продукции. Для это-

го каждый карьер, добывающий сырье содержит аналитическую лабораторию или заказывает проведение анализов у организации, имеющей соответствующую лицензию; конечным документом является сертификат качества продукции. Для определения класса строительного материала используют метод гамма-спектрометрии. Основной проблемой является грамотный отбор пробы исходного материала, ее качественная гомогенизация и, в конечном счете, получение пробы, радионуклидный состав которой является представительным для данного материала. Пробы измеряют в стандартных геометриях измерения (как правило, это геометрии Маринелли и Дента) на полупроводниковых или сцинтилляционных гамма-спектрометрах, идентифицируя радионуклиды по энергиям гамма-пиков. Для определения эффективности регистрации радионуклидов используются насыпные эталонные источники с близкой плотностью.

Экспериментальная часть

Цель работы — определить класс строительного материала по содержанию радионуклидов методом гамма-спектрометрии и решить вопрос о допустимой области применения строительного материала в соответствии с требованиями НРБ-99/2009.

В качестве строительного материала взят песок со стройки жилого дома. Для определения эффективности регистрации радионуклидов используется насыпной эталон ^{226}Ra с приблизительно такой же плотностью. Измерения проводятся на сцинтилляционном гамма-спектрометре Атомтех-1315 АТ.

Ход работы

1. Включить спектрометр и произвести калибровку по энергии с помощью эталонного точечного источника ^{137}Cs .

2. Насыпать в сосуд Маринелли эталонный источник ^{226}Ra , взвесить и записать результат. Измерить сосуд с эталоном на гамма-спектрометре в течение 5–10 минут.

3. С помощью функции спектрометрической обработки спектра определить скорости счета во всех значимых гамма-линиях ряда ^{226}Ra .

4. Насыпать в сосуд Маринелли пробу до той же высоты, что и эталонный источник, взвесить и записать результат. Измерить сосуд с пробой на гамма-спектрометре в течение 1 часа.

5. Идентифицировать содержащиеся радионуклиды по энергии гамма-излучения. С помощью функции спектрометрической обработки спектра определить скорости счета во всех значимых гамма-линиях, включая линию ^{40}K (1430 кэВ).

6. Построить зависимость эффективности регистрации гамма-квантов от энергии для данной геометрии измерения. Определить удельную активность ^{40}K , а также радионуклидов рядов радия и тория в пробе. Рассчитать $A_{\text{эфф}}$.

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие обязательные данные:

1. Гамма-спектр измеренной пробы строительного материала (можно воспользоваться операцией Print Screen).

2. Таблицу со значениями энергий найденных гамма-пиков, идентифицированными радионуклидами и скоростями счета в соответствующих пиках.

3. Зависимость эффективности регистрации от энергии в графическом виде, полученную по результатам измерения эталонного насыпного источника.

4. Расчет активностей идентифицированных радионуклидов.

5. Расчет величины $A_{\text{эфф}}$. Вывод о принадлежности измеренного строительного материала к определенному классу и о возможности его использования в определенных видах строительных работ.

6. Протокол измерений и сертификат качества на измеренный образец.

Вопросы к коллоквиуму

1. Почему при определении $A_{\text{эфф}}$ ряд ^{238}U начинается не с урана, а с радия? Интересует ли нас активность ^{238}U , ^{234}U , ^{234}Th и ^{234}Pa ?

2. По какой причине ряд ^{235}U вообще не включен в формулу для расчета эффективной удельной активности, хотя сам ^{235}U неизбежно присутствует в составе природного урана, а среди его дочерних радионуклидов есть гамма-излучатели, в т. ч. и высокоэнергетичные?

3. Будет ли влиять излучение от ^{14}C , присутствующего в стенах деревянного дома, на дозу внешнего облучения, получаемую его жителями?

4. Суммарная энергия, выделяемая в виде гамма-излучения дочерних радионуклидов на 1 Бк тория примерно в 4 раза больше, чем на 1 Бк радия. При расчете $A_{\text{эфф}}$ коэффициент для тория составляет всего лишь 1,3. Почему?

5. Как можно объяснить присутствие в Приложении 3 к ОСПОРБ-99/2010 среди типичных техногенных радионуклидов такие природные радиоизотопы как ^3H , ^{14}C , ^7Be ? Ведь это приложение распространяется на техногенные радионуклиды.

6. По каким пикам вы собираетесь проводить идентификацию и количественное определение ^{40}K и радионуклидов радия и тория?

7. Насколько достоверен будет результат вашего измерения в случае отличия плотности пробы и эталонного источника?

Лабораторная работа № 5

Определение изотопного состава урана методом альфа-спектрометрии

Теоретическая часть

Несмотря на постоянство изотопного состава большинства химических элементов, для многих из них характерны различные вариации соотношения изотопов, связанные как с природными, так и с техногенными процессами. В природе существует три основных естественных механизма, приводящих к изотопному фракционированию и появлению веществ с «неправильным» изотопным составом.

Первый из них характерен преимущественно для легких элементов и связан с небольшой разностью физико-химических констант (энергия ионизации, упругость паров и т. д.) для разных изотопов одного элемента, при этом, чем больше относительная разность масс изотопов, тем более явно выражен процесс их разделения. Наиболее характерными примерами являются водород, углерод и кислород: относительные разности масс их изотопов составляют D/H — 100 %, $^{18}O/^{16}O$ — 12,5 %, $^{13}C/^{12}C$ — 8,3 %. Энергии связей тяжелых изотопов больше, чем у легких, поэтому тяжелые лучше удерживаются в кристаллической решетке, что может приводить, например, к обогащению легкими изотопами водной фазы при выщелачивании элемента из минерала (фракционирование 6Li и 7Li).

Кроме того, давление паров различных по изотопному составу молекул обратно пропорционально их массам. За счет этого при испарении воды пар обогащается изотопами ^{16}O и ^1H а остаточная вода — ^{18}O и D . Таким образом, в рамках Земли происходит обогащение полярных ледников (осадконакопление доминирует над испарением) легкими изотопами, а соленых бессточных озер в засушливых районах (например, Мертвое море, где испарение доминирует над осадконакоплением) — тяжелыми изотопами. Наконец, для таких поливалентных элементов как C , N , S характерно обогащение легкими изотопами восстановленных минеральных форм по сравнению с окисленными. Для количественного описания эффектов изотопного фракционирования пользуются величинами R — соотношение изотопов и δ — относительное отклонение изотопного отношения от некоторой стандартной величины:

$$R = \frac{X^*}{X}; \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}; \frac{\text{D}}{\text{H}} \dots$$

$$\delta = \left(\frac{\left(\frac{X^*}{X} \right)}{\left(\frac{X^*}{X} \right)_{\text{станд}}} - 1 \right) \cdot 10^3, \text{‰}$$

Несмотря на довольно малые типичные значения величин δ (от единиц до десятков промилле), определение относительных отклонений изотопного отношения для легких элементов стало удобным инструментом для изучения геохимических процессов.

Другие два механизма изотопного фракционирования связаны с распадом естественных радиоактивных изотопов. Первый из них — это накопление стабильных радиогенных изотопов на фоне присутствующих нерадиогенных изотопов того же элемента. Типичными случаями являются вариации изотопов свинца (нерадиогенный ^{204}Pb и три радиогенных — ^{206}Pb , ^{207}Pb

и ^{208}Pb) в свинцовых, ториевых и урановых рудах, различные соотношения частично радиогенного ^4He и первичного нерадиогенного ^3He , а также радиогенного ^{40}Ar и нерадиогенного ^{36}Ar в различных резервуарах Земли и метеоритах и т. д. Информация об изотопном составе таких элементов и наличии материнских радиоактивных изотопов является основой для определения возраста минералов и горных пород (калий-аргоновый, рубидий-стронциевый, уран-торий-свинцовый и другие методы геохронологии). Одним из интересных и неожиданных применений явления такого изотопного фракционирования является определение изотопного состава стронция для выявления подлинности происхождения дорогих марок французских и итальянских сыров и вин. Суть метода заключается в том, что в различных провинциях имеется разное содержание рубидия и стронция в почве, которое за счет распада ^{87}Rb приводит к определенному соотношению изотопов радиогенного ^{87}Sr и нерадиогенного ^{86}Sr . Из почвы стронций попадает в растения, животных и далее в пищевые продукты без какого-либо изотопного фракционирования. Таким образом, измеряя изотопное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в сыре или вине, можно с высокой степенью достоверности определить регион происхождения данного продукта.

Наконец, последний механизм изотопного фракционирования связан с явлением отдачи при радиоактивном распаде и наиболее характерен для изотопов урана. Суть явления заключается в следующем: согласно закону сохранения импульса при испускании корпускулярного (в первую очередь альфа-) излучения дочернее ядро приобретает импульс равный по величине и противоположный по направлению импульсу испускаемой частицы:

$$m_{\text{ч}} \cdot V_{\text{ч}} = m_{\text{я.о.}} \cdot V_{\text{я.о.}}$$

где m — масса частицы (ч) или ядра отдачи (я. о.), а V — скорость.

Исходя из этой формулы, можно рассчитать энергию, получаемую ядром отдачи вследствие радиоактивного распада:

$$E_{\text{я.о.}} = E_{\text{ч}} \cdot \frac{m_{\text{ч}}}{m_{\text{я.о.}}}$$

где $E_{\text{я.о.}}$ и $E_{\text{ч}}$ — энергии ядра отдачи и частицы соответственно.

Энергия альфа-излучения для ^{238}U составляет 4,2 МэВ, приближенные значения масс для альфа-частицы и для ядра отдачи (^{234}Th) составляют соответственно 4 и 234. Таким образом, легко сосчитать, что энергия, приобретаемая дочерним ^{234}Th , составит примерно 72 кэВ. Это значение существенно больше энергии химической связи (порядка десятков эВ), поэтому ^{234}Th без труда разрывает все химические связи и покидает свое место в кристаллической решетке, образуя дефекты внедрения. В дальнейшем ^{234}Th превращается в ^{234}U , но последний локализуется уже в дефектных местах решетки и поэтому легче выщелачивается водными растворами, чем ^{238}U . В результате воды, протекающие через залежи урановой руды, оказываются обогащенными изотопом ^{234}U по сравнению с ^{238}U и ^{235}U . Так, для морской воды типичное соотношение активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ составляет 1,15. При дальнейшем накоплении такого урана в осадках (морские карбонаты, кораллы, раковины моллюсков и т. д.) с течением времени устанавливается вековое равновесие.

Для бета-излучателей эффект отдачи оказывается гораздо менее существенным, чем для альфа-излучателей из-за гораздо меньшей массы электрона по сравнению с ядром отдачи. Так, например, для ^{234}Th при испускании бета-частицы с энергией 270 кэВ энергия отдачи составит всего лишь 0,6 эВ, что явно недостаточно для разрыва химической связи. Таким образом, на изотопное фракционирование природных радиоактивных элементов оказывает влияние только отдача при испускании альфа-частицы.

Усредненным изотопным соотношением для урана считается следующее: ^{238}U — 99,2745 %, ^{235}U — 0,7200 %, ^{234}U — 0,0055 %.

При этом, поскольку ^{234}U является более короткоживущим дочерним изотопом для ^{238}U , в среднем изотопном составе принимается соотношение их активностей равное 1. Существует несколько возможных вариаций изотопного состава урана, по которым с определенной долей вероятности можно судить о его происхождении.

1. Нормальный состав. Характерен для урана, присутствующего в горных породах, не подвергавшихся за последние 100 000 лет действию воды. Если подобный уран обнаружен в минералах и горных породах, а также отчасти в почвах, то со 100 % вероятностью можно сказать, что это природный продукт. В природных водах такое изотопное соотношение может говорить как о природном, так и о техногенном происхождении урана.

2. Повышенное содержание ^{234}U при нормальном соотношении $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Как было показано выше, соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от 1 до 1,15 является характерным для природных урансодержащих вод и вторичного осадочного природного урана. Значения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ более 1,15 говорят о техногенной природе такого урана и связаны преимущественно с процессами его добычи, особенно при использовании метода подземного выщелачивания. При этом соотношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в подземных водах и грунтах близ уранодобывающих предприятий является хорошим индикатором техногенного происхождения обнаруженного урана. В качестве примера в табл. 13 приведены выборочные реальные данные по определению урана в грунтах с территорий объектов ЯТЦ.

По данным табл. 13 видно, что пробы Ш-3, 46–21–1 РХ и 46–13–3 РХ содержат уран явно природного происхождения, тогда как проба 46–2–1 РХ почти наверняка загрязнена техногенно-измененным ураном.

Таблица 13

**Выборочные результаты радиоэкологических исследований грунтов
с территорий объектов ЯТЦ [20]**

№ пробы	Измеренные значения удельной активности РН, Бк/кг		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
	^{238}U	^{234}U	
Ш-1	22,4	30,5	1,362
Ш-3	36,0	39,7	1,103
46–21–1 РХ	44500	44400	0,998
46–13–3 РХ	42900	43200	1,007
46–2-1 РХ	2960	13430	4,537

3. *Пониженное содержание ^{234}U при нормальном соотношении $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.* Как правило, это уран, остающийся в кристаллической решетке урановых минералов после частичного вымывания урана и изотопного фракционирования за счет образования ядер отдачи. Вероятность обнаружить уран с подобным изотопным соотношением в природных водах близка к нулю, однако для почв и горных пород, подверженных действию воды, такой уран является нормальным. Единственный возможный вариант — это техногенное рассеяние урана, добытого из вторичных обводненных руд, которые испытали недавний частичный вынос урана с изотопным фракционированием. Таким образом, подобное изотопное соотношение урана в природных водах может свидетельствовать, скорее, о его техногенном, нежели природном происхождении.

4. *Пониженное содержание ^{235}U при нормальном соотношении $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.* В 1972 году при анализе проб руды из месторождения Окло (Габон, Африка) было установлено, что средняя доля ^{235}U в уране составляла 0,7171 %, а в отдельных образцах доходила до 0,44 %. Детальный анализ показал, что примерно 1,7 млрд лет назад, когда доля ^{235}U составляла около 3 % (т.е. приблизительно как в современных реакторах на тепловых нейтро-

нах), в Окло работал природный ядерный реактор, в результате чего ^{235}U был частично израсходован. Независимым доказательством работы реактора явилось повышенное содержание некоторых продуктов деления урана в соответствующих рудах, а также изотопный состав неодайма, близкий к наблюдаемому в облученном топливе современных ядерных реакторов. Согласно расчетам реактор работал в течение сотен тысяч лет и выработал порядка 10 ГВт·лет энергии, потребив примерно 6 т ^{235}U . Данное явление не является уникальным: в общей сложности к настоящему времени были обнаружены свидетельства работы 17 природных ядерных реакторов в месторождениях Окло и Бангомбе [12].

5. *Повышенное содержание ^{234}U и ^{235}U .* Обогащенный уран (в англоязычной литературе — enriched uranium, EU) с произвольной степенью обогащения (от 1 % до 90–95 % по ^{235}U), типичный техногенный уран. В современных разделительных технологиях процесс организован таким образом, что при обогащении урана по изотопу ^{235}U неизбежно происходит и обогащение по ^{234}U , что представляет собой определенную проблему с точки зрения удельной активности получаемого продукта, особенно для высокообогащенного оружейного урана. В частности эту проблему пришлось решать технологам российских изотопно-разделительных заводов при реализации программы ВОУ-НОУ, когда оказалось, что при разбавлении ВОУ обычным природным ураном полученный НОУ не удовлетворяет требованиям по содержанию ^{234}U . В целом, поскольку обогащенный уран является экстремально дорогим продуктом (от 0,1 до 100 долларов за миллиграмм в зависимости от степени обогащения), подлежащим строгому государственному учету и контролю, вероятность встретить его в окружающей среде весьма мала. Преимущественно это уран, рассеянный в результате ядерных испытаний (высокообогащенный уран), либо выброшенный в результате аварии на ЧАЭС в составе горячих частиц (низкообогащенный уран).

6. *Пониженное содержание* ^{234}U и ^{235}U . Обедненный уран (ОУ, в англоязычной литературе — depleted uranium, DU), типичный техногенный продукт. В настоящее время в мире в результате работы изотопно-разделительных заводов накоплено значительное количество обедненного урана, преимущественно в виде гексафторида; только в США на полигонах отвалного урана общее его количество составляет порядка 700 000 тонн. Типичное содержание ^{235}U в отвале составляет порядка 0,3 % для газодиффузионной технологии и порядка 0,1 % для газоцентрифужной. Области применения обедненного урана весьма ограничены и связаны, в основном, с его большой плотностью: использование в качестве компактной биологической защиты от гамма-излучения, в качестве балласта на судах и самолетах (сегодня запрещено), в противотанковых снарядах и т. д. Главным достоинством обедненного урана является высокая чистота и отсутствие ^{234}U , ^{226}Ra и других дочерних изотопов, благодаря чему удельная активность такого урана оказывается сравнительно небольшой. Основное техногенное рассеяние обедненного урана связано с утечками отвалного гексафторида, авариями на транспорте с урановым балластом, а также применением снарядов из ОУ американскими войсками в Ираке и Югославии. Так, за время операции «Буря в пустыне» в Ираке армия США выпустила около 14 тысяч танковых снарядов, что в пересчете на обедненный уран составило от 275 до 300 тонн. Впоследствии у нескольких тысяч участников операции из США и Великобритании были диагностированы заболевания, связанные с нарушениями работы печени и почек, низким кровяным давлением, а у более чем у 60 % их детей, родившихся после операции были обнаружены различные врожденные нарушения (отсутствие глаз, ушей, сращение пальцев и сосудов и т. д.). На иракских территориях, загрязненных ураном, частота врожденных дефектов у новорожденных, преждевременных родов, лейкемии и других видов онкологических заболеваний увеличилась в 3–4 раза. Использование урановых боеприпасов в ходе Юго-

славской операции (около 15 тонн ОУ за всю операцию) привело к крупному скандалу в Европе. В ряде европейских стран в 2001 году стало известно о гибели военнослужащих, воевавших в бывшей Югославии, от онкологических заболеваний. К январю 2001 года было зафиксировано 18 смертей, а у 8 человек была диагностирована лейкемия. Этот случай получил название «балканский синдром». Хотя суды США категорически отклонили все иски по данным делам от американских и иностранных граждан (в связи с недоказанностью вредного воздействия ОУ на здоровье), в Европе и США было проведено медицинское обследование пострадавших, в частности, на предмет изотопного состава урана в моче пациентов. Поскольку уран имеет достаточно длительный период полувыведения из организма, наличие обедненного урана в выделениях сохраняется в течение длительного времени после его поступления в организм. Так, даже через 7 лет после войны в Ираке в моче ветеранов, раненных осколками боеприпасов из ОУ, обнаруживались повышенные содержания урана в моче [12].

7. Повышенное содержание ^{235}U при нормальном соотношении $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Сегодня встретить в природе такой образец невозможно, хотя примерно через 10^5 – 10^6 лет наши потомки будут с удивлением изучать подобные образцы сегодняшнего обогащенного урана.

Для определения изотопного состава урана обычно используются два основных метода: масс-спектрометрия в различных ее вариациях и альфа-спектрометрия. При масс-спектрометрическом анализе основную проблему представляет надежное определение ^{234}U на фоне остальных изотопов, поскольку его «нормальное» массовое содержание составляет на 2 порядка меньше, чем содержание ^{235}U , и на 4 порядка меньше, чем содержание ^{238}U . Соотношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ измеряется без особых проблем.

При альфа-спектрометрическом определении изотопного состава урана основной проблемой становится достоверное определение ^{235}U , поскольку его активность существенно меньше активности ^{238}U (для нормального соотношения изотопов активность ^{235}U составляет примерно 4,5 % от активности ^{238}U). В табл. 14 приведены значения энергий альфа-излучения для природных изотопов урана.

Таблица 14

Энергии альфа-излучения природных изотопов урана [21]

Изотоп	E_α , МэВ
U-234	4,78
U-235	4,40
U-238	4,20

Наиболее существенным для точного определения изотопного состава урана при альфа-спектрометрии будет наложение левой части пика ^{234}U на пик ^{235}U . Для достаточно хорошего разрешения этих пиков требуется изготовить качественный тонкослойный урановый источник излучения с массовой толщиной не более 50–100 мкг/см² и равномерным распределением массы по площади образца. Для приготовления таких источников наиболее часто используются два метода: электролитическое осаждение и микроосаждение. В первом случае собирают электролитическую ячейку с платиновым анодом и измерительной кюветой (обычно из нержавеющей стали или никеля) в качестве катода, заливают в ячейку раствор с pH = 2–4, после чего приводят электролиз в течение 40–60 минут при силе тока 5 А. При этом следует понимать, что электролиз не является селективным процессом, поэтому в раствор не должен содержать другие альфа-излучатели (торий, плутоний и т. д.), которые могут осадиться совместно с ураном и наложиться на его пики. При микроосаждении уран переводят в форму U^{4+} , после чего осуществляют его соосаждение с малыми количествами (порядка 50 мкг) LaF_3 или CeF_3 , выдерживают раствор с осад-

ком в течение получаса и фильтруют через ядерный фильтр. В случае получения относительно толстослойного источника определение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в принципе может оказаться возможным за счет большой разницы в энергиях их излучений, но информация об относительном содержании ^{235}U будет неизбежно потеряна, кроме случаев измерения обогащенного урана со степенью обогащения более 5–10 %.

Экспериментальная часть

Цель работы — определение вероятного происхождения проб урана (природное или техногенное) по его изотопному составу.

Определение изотопного состава урана в данной работе проводят методом альфа-спектрометрии, измеряя тонкослойные источники, полученные электролизом урановых растворов, на альфа-спектрометре МКС-01 А «Мультирад — АС» (ООО «НТЦ Амплитуда», Россия).

Ход работы

1. Калибровка спектрометра по энергии

1.1. Открыть дверцу спектрометра. Включить спектрометр и компьютер. Загрузить программу «Прогресс 5.1»

1.2. Установить с помощью пинцета контрольный источник ($^{238, 239, 242}\text{Pu}$; 34,2 Бк на 01.03.2011) в верхний слот спектрометра. Закрыть дверцу спектрометра, дождаться окончания откачки воздуха из измерительной камеры (останавливается автоматически при достижении давления менее 0,4 мм рт. ст.).

1.3. Выбрать в программе «Энергетическая калибровка» → «Продолжить». Дождаться окончания набора спектра (автоматически останавливается через 600 с).

1.4. Нажать кнопку «Напуск» на корпусе спектрометра. По достижении атмосферного давления в камере, не отпуская кнопки, открыть дверцу, после чего извлечь (**пинцетом, а не руками!**) калибровочный источник.

2. Измерение проб

2.1. Установить с помощью пинцета тонкослойный урановый источник в верхний слот спектрометра, положив его на алюминиевую подложку. Закрыть дверцу спектрометра, дождаться окончания откачки воздуха из измерительной камеры.

2.2. Очистить память спектрометра: «Кнопка с временем измерения» → «Очистка».

2.3. В параметрах измерений выставить время измерения = 2000 с. Начать измерение скорости счета.

2.4. По окончании измерения вручную выделить маркером пики ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U , записать скорость счета в пиках.

2.5. Нажать кнопку «Напуск» на корпусе спектрометра. По достижении атмосферного давления в камере, не отпуская кнопки, открыть дверцу, после чего заменить урановый источник и перейти к п. 2.1 для измерения следующей пробы.

2.6. По окончании работы выйти из программы, впустить воздух в измерительную камеру, открыть дверцу, извлечь источник, после чего можно выключить альфа-спектрометр. **Обязательно убедиться, что в измерительной камере отсутствует источник излучения!**

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие обязательные данные:

1. Полученные альфа-спектры образцов урана (можно воспользоваться операцией Print Screen).

2. Расчет соотношения активностей изотопов урана в измеренных образцах с погрешностью.

3. Расчет изотопного состава урана (массовые соотношения) в измеренных образцах с погрешностью.

4. Вывод о возможном природном или техногенном происхождении урана в измеренных образцах.

Вопросы к коллоквиуму

1. Изотоп ^{147}Sm является долгоживущим природным альфа-излучателем. Будет ли наблюдаться для природного самария изотопное фракционирование вследствие образования ядер отдачи?

2. Можно ли по аналогии с ураном определить происхождение тория по его изотопному составу?

3. Для чего при микроосаждении уран восстанавливают до четырехвалентного состояния? Можно ли осуществить микроосаждение UO_2^{2+} с CeF_4 ? Будет ли степень окисления урана существенно влиять на качество получаемого альфа-спектра?

4. Рассчитать изотопный состав обогащенного урана (по массе), если соотношения активностей составляют: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 4,5$; $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,178$. Для ^{235}U рассчитать относительное отклонение изотопного отношения от стандартной величины (δ).

5. Нужно ли в данной лабораторной работе при расчете изотопного состава урана знать соотношения активностей изотопов или достаточно определить соотношения скоростей счета соответствующих пиков без знания эффективности регистрации? С какой целью проводится предварительное измерение плутониевого эталонного источника?

6. Чем будут определяться верхний и нижний пределы активности урана в тонкослойном образце для альфа-спектрометрии?

Список библиографических ссылок

1. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection (Users Edition). ICRP Publication 103 (Users Edition). Ann. ICRP 37 (2–4). 2007.
2. Bienvenu P. et al. Determination of iodine 129 by ICP-QMS in environmental samples // Canadian Journal of Analytical Science and Spectroscopy, 2004. Vol. 49, Issue 6. P. 423–428.
3. Yoshida S., Muramatsu Y., Katou S., Sekimoto H. Determination of the chemical forms of iodine with IC–ICP-MS and its application to environmental samples // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007. Vol. 273, Issue 1. P. 211–214.
4. Maxwell S. L., Culligan B. K. Rapid determination of ^{226}Ra in environmental samples // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012. Vol. 293. P. 149.
5. Тельдеши Ю., Яковлев Ю. В., Билимович Г. Н. Диагностика окружающей среды радиоаналитическими методами. М. : Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
6. Veselsky J. C. Principles and problems concerning plutonium determination in environmental samples // Analytica Chimica Acta. 1976. 27. P. 265.
7. Holgye Z., Burcik I. Contribution to the analysis of plutonium originated from the Chernobyl accident in soil // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters, 1992. Vol. 165. P. 185.
8. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды и влиянии факторов среды обитания на здоровье населения Свердловской области в 2007 году. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. 378 с.
9. Уткин В. И., Чеботина М. Я., Евстигнеев А. В. и др. Радиоактивные беды Урала. Екатеринбург : УрО РАН, 2000. 94 с.
10. Ярмоненко С. П. Радиобиология человека и животных. М. : Высш. шк., 1988. 424 с.

11. Нормы радиационной безопасности НРБ–99/2009. М. : Энергоатомиздат, 2010.
12. Сапожников Ю. А., Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность окружающей среды. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2006. 286 с.
13. Перельман А. И. Геохимия : учеб. пособие для геолог. спец. унтов. М. : Высш. шк., 1979. 423 с.
14. Banana Equivalent Dose [Электронный ресурс] URL: http://health.phys.iit.edu/extended_archive/9503/msg00074.html (дата обращения 28.06.2015). Заголовок с экрана.
15. Биофайл. Научно-информационный журнал [Электронный ресурс] URL: <http://biofile.ru/geo/3295.html> (дата обращения 28.06.2015). Заголовок с экрана.
16. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M. Acid dependency of the extraction of selected metal ions by a strontium-selective extraction chromatographic resin: calculated vs. experimental curves // Solvent Extraction and Ion Exchange, 1992. Vol. 10. P. 337–361.
17. Vajda N., LaRosa J., Zeisler R., Danesi P., Kis-Benedek G. A novel technique for the simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using a crown ether // Journal of Environmental Radioactivity. 1997. Vol. 37. P. 355–372.
18. Makarovska O. Overview of radiological accidents involving orphan radioactive sources of ionizing radiation worldwide // Security and Non-proliferation, 2005. Vol. 8, Issue 2. P. 18–25.
19. Основные правила обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010 (в ред. Изменений № 1, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 № 43).
20. Бахур А. Е., Мануилова Л. И., Овсянникова Т. М., Зуев Д. М., Яхнева Д. А. Комплекс радиохимических методов при радиоэкологических исследованиях объектов окружающей среды // Актуальные Проблемы Радиохимии и Радиоэкологии : материалы II Междунар. науч.-техн. конф., 10–14 ноября 2014 г. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. С. 194–199.
21. Magill J., Pfenning G., Dreher R., Soti Z. Karlsruher Nuclidkarte (8 auflage, 2012). Nucleonica GmbH, 2012. 54 p.

